This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

3 3433 06275394 6

PAA
Annalen

Einzelsc *Tafel II.*

2:3 5|2

Fig. 5 z = 488·0 Fig. 6 z = 699

Doppelschwingu

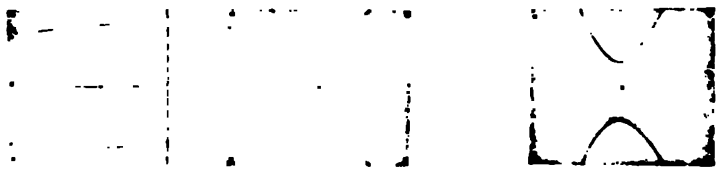


Fig. 7 Fig. 12 Fig. 13

Doppelschwingung 2

Fig. 19 z = 950 Fig. 20 z = 965

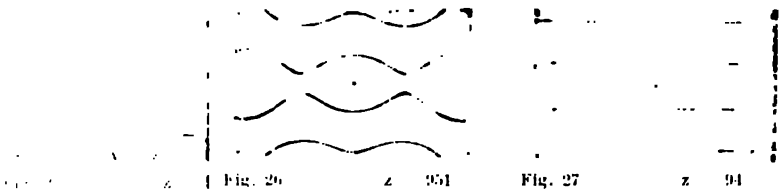


Fig. 26 z = 951 Fig. 27 z = 94

Doppelschwingung 2

Fig. 32 z = 490 Fig. 33 z = 489

D : B 0.5 Fig. 33 D : B 0

ANNALEN

DER

PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE.

BAND 64.

ANNALEN

DER

PHYSIK UND CHEMIE.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF.

NEUE FOLGE.

BAND 64.

DER GANZEN FOLGE 300. BAND.

UNTER MITWIRKUNG

DER PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT ZU BERLIN

UND INSBESONDERE VON

M. PLANCK

HERAUSGEGEBEN VON

G. UND E. WIEDEMANN.

MIT ZWEI FIGURENTAFELN.

LEIPZIG, 1898.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

THE NEW YORK
PUBLIC LIBRARY
121983
ASTOR, LENOX AND
TILDEN FOUNDATIONS.
R 1899 L

Inhalt.

Neue Folge. Band 64.

Erstes Heft.

Seite

1. W. C. Röntgen. Ueber eine neue Art von Strahlen. (Erste Mittheilung) 1
2. W. C. Röntgen. Ueber eine neue Art von Strahlen. (Zweite Mittheilung) 12
3. W. C. Röntgen. Weitere Beobachtungen über die Eigenschaften der *X*-Strahlen. (Dritte Mittheilung) 18
4. E. Goldstein. Ueber eine noch nicht untersuchte Strahlungsform an der Kathode inducirter Entladungen 38
5. W. P. Graham. Ueber den Verlauf des Potentialgradienten in Geissler'schen Röhren 49
6. E. Wiedemann und G. C. Schmidt. Ueber die gefärbten Alkalihalogenide 78
7. K. Kahle. Bemerkungen zu einer Arbeit der Herren Callendar und Barnes über Clark-Elemente 92
8. W. Voigt. Bestimmung relativer Wärmeleitfähigkeiten nach der Isothermenmethode 95
9. M. Smoluchowski. Ueber Wärmeleitung in verdünnten Gasen 101
10. P. Drude. Zur Theorie der anomalen electrischen Dispersion 131
11. P. Drude. Die optischen Constanten des Natriums 159
12. K. Schreber. Die absolute Temperatur 163
13. H. Muraoka und M. Kasuya. Das Johanniskäferlicht und die Wirkung der Dämpfe von festen und flüssigen Körpern auf photographische Platten 186

Geschlossen am 1. Januar 1898.

Zweites Heft.

Seite

1. A. Oberbeck. Ueber die Spannung an dem Pole eines Inductionsapparates. (Zweite Mittheilung) 193
2. A. Coehn. Ueber ein Gesetz der Electricitätsbewegung. . . 217
3. H. Th. Simon. Akustische Erscheinungen am electrischen Flammenbogen 233
4. H. Ebert. Das Verhalten der Kathodenstrahlen in electrischen Wechselfeldern 240
5. G. Jaumann. Ueber die Interferenz und die electrostatische Ablenkung der Kathodenstrahlen 262
6. P. Lenard. Ueber die electrostatischen Eigenschaften der Kathodenstrahlen 279
7. S. Lagergren. Ueber die Dämpfung electrischer Resonatoren 290
8. A. Ekström. Ueber die Untersuchung der Schwingungen eines Hertz'schen Oscillators durch das Abmessen interferirender Drahtwellen. 315
9. J. Stscheglayew. Ueber das Brechungsvermögen des mit Flüssigkeiten getränkten Hydrophans 325
10. E. Gumlich. Rotationsdispersion und Temperaturcoefficient des Quarzes 333
11. C. Zeissig. Ein einfacher Fall der transversalen Schwingung einer rechteckigen elastischen Platte 360
12. F. Koláček. Ueber das Lambert'sche Gesetz und die Polarisation der schief emittirten Strahlen 398
13. A. Appunn. Schwingungszahlenbestimmungen bei sehr hohen Tönen 409

Geschlossen am 1. Februar 1898.

Drittes Heft.

1. F. Kohlrausch, L. Holborn und H. Diesselhorst. Neue Grundlagen für die Werthe der Leitvermögen von Electrolyten 417
2. W. Jaeger und K. Kahle. Die Grundlagen der electrischen Widerstandseinheit für die Physikalisch-Technische Reichsanstalt 456
3. R. Abegg. Ueber die an verdünnten Lösungen aufgeführten Gefrierpunktsbestimmungen und ihre Beziehungen zu den Theorien der Lösungen 486

Seite

4. A. Dahms. Trennungswärmen in Lösungen, Gefrierpunktserniedrigung, Löslichkeit 507
5. O. Wiedeburg. Ueber nicht-umkehrbare Vorgänge III. Die Stellung der Wärme zu den anderen Energieformen; Gesetze der specifischen Wärme 519
6. A. H. Bucherer. Ueber osmotischen Druck 549
7. O. Lummer und E. Pringsheim. Bestimmung des Verhältnisses ($\varkappa$) der specifischen Wärme einiger Gase 555
8. H. Rubens und E. Aschkinass. Beobachtungen über Absorption und Emission von Wasserdampf und Kohlensäure im ultrarothen Spectrum 584
9. H. Rubens und E. Aschkinass. Ueber die Durchlässigkeit einiger Flüssigkeiten für Wärmestrahlen von grosser Wellenlänge 602
10. E. Wiedemann und A. Wehnelt. Ueber Lichtknoten in Kathodenstrahlenbündeln unter dem Einflusse eines Magnetfeldes 606
11. F. Auerbach. Ueber Widerstandsverminderung durch electrische und durch akustische Schwingungen. (Erste Mittheilung) 611
12. G. Quincke. Ueber die Oberflächenspannung des reinen Goldes 618
13. E. Dorn. Zur Sichtbarkeit der Röntgenstrahlen 620
14. A. Hess. Reclamation 623
15. F. F. Martens. Bemerkung zu der Methode, Marken und Theilstriche auf Glas hell auf dunklem Grunde sichtbar zu machen 624

Geschlossen am 1. März 1898.

Viertes Heft.

1. Max Abramczyk. Ueber die Wärmeemission des Steinsalzes 625
2. G. Kümmell. Die Ueberführungszahlen von Zn- und Cd-Salzen in sehr verdünnten Lösungen. 655
3. J. Elster und H. Geitel. Ueber einige zweckmässige Abänderungen am Quadrantelectrometer 680
4. J. Bergmann. Zur Bestimmung der Dauer electrischer Schwingungen von grossen Perioden 685
5. G. C. Schmidt. Ueber die Beziehung zwischen Fluorescenz und Actinoelectricität. 708
6. A. Heydweiller. Ueber Schmelzpunkterhöhung durch Druck und den continuirlichen Uebergang vom festen zum flüssigen Aggregatzustand 725
7. A. Heydweiller. Neue erdmagnetische Intensitätsvariometer 735

Seite

8. G. Meyer. Eine neue Methode, die Inclination und die Horizontalintensität des Erdmagnetismus zu messen 742
9. G. Meyer. Bemerkung zu der Abhandlung „Die Diffusionsconstanten einiger Metalle in Quecksilber“ 752
10. F. Auerbach. Bemerkungen über die absolute Temperatur . 754
11. W. Seitz. Ueber die Bestimmung des Diffusionscoefficienten nach der electrolytischen Methode von H. F. Weber. . . . 759
12. J. A. Groshans. Ueber die latente Verdampfungswärme (L oder) ldw 778
13. J. A. Groshans. Ueber die Expansion, auch mit Bezug auf die latente Dampfwärme 789
14. R. Straubel. Theorie und Anwendung eines Instrumentes zur Messung des Astigmatismus (Astigmometer) 794
15. C. Dieterici. Zu Hrn. Abegg's Kritik der Gefrierpunktsbestimmungen 809
16. R. Blondlot. Ueber die Selbstinductionscoefficienten electrischer Resonatoren. Berichtigung 811

Berichtigungen 812

Geschlossen am 28. März 1898.

Nachweis zu den Figurentafeln.

Taf. I. u. II. C. Zeissig.

1898. ANNALEN № 1.
DER
PHYSIK UND CHEMIE.
NEUE FOLGE. BAND 64.

1. *Ueber eine neue Art von Strahlen;*[1] *von W. C. Röntgen.*

(Erste Mittheilung.)

Aus den Sitzungsber. der Würzburger Physik.-Medic. Gesellsch. Jahrg. 1895.

1. Lässt man durch eine Hittorf'sche Vacuumröhre, oder einen genügend evacuirten Lenard'schen, Crookes'schen oder ähnlichen Apparat die Entladungen eines grösseren Ruhmkorff gehen und bedeckt die Röhre mit einem ziemlich eng anliegenden Mantel aus dünnem, schwarzem Carton, so sieht man in dem vollständig verdunkelten Zimmer einen in die Nähe des Apparates gebrachten, mit Baryumplatincyanür angestrichenen Papierschirm bei jeder Entladung hell aufleuchten, fluoresciren, gleichgültig ob die angestrichene oder die andere Seite des Schirmes dem Entladungsapparat zugewendet ist. Die Fluorescenz ist noch in 2 m Entfernung vom Apparat bemerkbar.

Man überzeugt sich leicht, dass die Ursache der Fluorescenz vom Entladungsapparat und von keiner anderen Stelle der Leitung ausgeht.

2. Das an dieser Erscheinung zunächst Auffallende ist, dass durch die schwarze Cartonhülse, welche keine sichtbaren oder ultravioletten Strahlen des Sonnen- oder des electrischen Bogenlichtes durchlässt, ein Agens hindurchgeht, das im Stande ist, lebhafte Fluorescenz zu erzeugen, und man wird deshalb

1) Nachdem durch Entgegenkommen von Seiten des Verlegers der Sitzungsber. der Würzburger Physik.-Medic. Gesellsch. der unveränderte Abdruck meiner beiden ersten Mittheilungen über X-Strahlen in den Annalen möglich geworden war, haben sich Redacteur und Verleger der Annalen zu meiner Freude bereit erklärt, die beiden älteren Arbeiten zusammen mit der dritten Mittheilung aufzunehmen, wofür ich den genannten Herren zu Dank verpflichtet bin.

wohl zuerst untersuchen, ob auch andere Körper diese Eigenschaft besitzen.

Man findet bald, dass alle Körper für dasselbe durchlässig sind, aber in sehr verschiedenem Grade. Einige Beispiele führe ich an. Papier ist sehr durchlässig[1]): hinter einem eingebundenen Buch von ca. 1000 Seiten sah ich den Fluorescenzschirm noch deutlich leuchten; die Druckerschwärze bietet kein merkliches Hinderniss. Ebenso zeigte sich Fluorescenz hinter einem doppelten Whistspiel; eine einzelne Karte zwischen Apparat und Schirm gehalten macht sich dem Auge fast gar nicht bemerkbar. — Auch ein einfaches Blatt Stanniol ist kaum wahrzunehmen; erst nachdem mehrere Lagen übereinander gelegt sind, sieht man ihren Schatten deutlich auf dem Schirm. — Dicke Holzblöcke sind noch durchlässig; 2 bis 3 cm dicke Bretter aus Tannenholz absorbiren nur sehr wenig. — Eine ca. 15 mm dicke Aluminiumschicht schwächte die Wirkung recht beträchtlich, war aber nicht im Stande, die Fluorescenz ganz zum Verschwinden zu bringen. — Mehrere Centimeter dicke Hartgummischeiben lassen noch Strahlen[2]) hindurch. — Glasplatten gleicher Dicke verhalten sich verschieden, je nachdem sie bleihaltig sind (Flintglas) oder nicht; erstere sind viel weniger durchlässig als letztere. — Hält man die Hand zwischen den Entladungsapparat und den Schirm, so sieht man die dunkleren Schatten der Handknochen in dem nur wenig dunklen Schattenbild der Hand. — Wasser, Schwefelkohlenstoff und verschiedene andere Flüssigkeiten erweisen sich in Glimmergefässen untersucht als sehr durchlässig. — Dass Wasserstoff wesentlich durchlässiger wäre als Luft, habe ich nicht finden können. — Hinter Platten aus Kupfer, bez. Silber, Blei, Gold, Platin ist die Fluorescenz noch deutlich zu erkennen, doch nur dann, wenn die Plattendicke nicht zu bedeutend ist. Platin von 0,2 mm Dicke ist noch durchlässig; die Silber- und Kupferplatten können schon stärker sein. Blei

1) Mit „Durchlässigkeit" eines Körpers bezeichne ich das Verhältniss der Helligkeit eines dicht hinter dem Körper gehaltenen Fluorescenzschirmes zu derjenigen Helligkeit des Schirmes, welcher dieser unter denselben Verhältnissen, aber ohne Zwischenschaltung des Körpers zeigt.

2) Der Kürze halber möchte ich den Ausdruck „Strahlen" und zwar zur Unterscheidung von anderen den Namen „*X*-Strahlen" gebrauchen. Vgl. p. 9.

in 1,5 mm Dicke ist so gut wie undurchlässig und wurde deshalb häufig wegen dieser Eigenschaft verwendet. — Ein Holzstab mit quadratischem Querschnitt (20 × 20 mm), dessen eine Seite mit Bleifarbe weiss angestrichen ist, verhält sich verschieden, je nachdem er zwischen Apparat und Schirm gehalten wird; fast vollständig wirkungslos, wenn die *X*-Strahlen parallel der angestrichenen Seite durchgehen, entwirft der Stab einen dunklen Schatten, wenn die Strahlen die Anstrichfarbe durchsetzen müssen. — In eine ähnliche Reihe, wie die Metalle, lassen sich ihre Salze, fest oder in Lösung, in Bezug auf ihre Durchlässigkeit ordnen.

3. Die angeführten Versuchsergebnisse und andere führen zu der Folgerung, dass die Durchlässigkeit der verschiedenen Substanzen, gleiche Schichtendicke vorausgesetzt, wesentlich bedingt ist durch ihre Dichte: keine andere Eigenschaft macht sich wenigstens in so hohem Grade bemerkbar als diese.

Dass aber die Dichte doch nicht ganz allein maassgebend ist, das beweisen folgende Versuche. Ich untersuchte auf ihre Durchlässigkeit nahezu gleich dicke Platten aus Glas, Aluminium, Kalkspath und Quarz; die Dichte dieser Substanzen stellte sich als ungefähr gleich heraus, und doch zeigte sich ganz evident, dass der Kalkspath beträchtlich weniger durchlässig ist als die übrigen Körper, die sich untereinander ziemlich gleich verhielten. Eine besonders starke Fluorescenz des Kalkspathes (vgl. unten p. 4) namentlich im Vergleich zum Glas habe ich nicht bemerkt.

4. Mit zunehmender Dicke werden alle Körper weniger durchlässig. Um vielleicht eine Beziehung zwischen Durchlässigkeit und Schichtendicke finden zu können, habe ich photographische Aufnahmen (vgl. unten p. 4) gemacht, bei denen die photographische Platte zum Theil bedeckt war mit Stanniolschichten von stufenweise zunehmender Blätterzahl; eine photometrische Messung soll vorgenommen werden, wenn ich im Besitz eines geeigneten Photometers bin.

5. Aus Platin, Blei, Zink und Aluminium wurden durch Auswalzen Bleche von einer solchen Dicke hergestellt, dass alle nahezu gleich durchlässig erschienen. Die folgende Tabelle enthält die gemessene Dicke in Millimetern, die relative Dicke bezogen auf die des Platinbleches und die Dichte.

	Dicke	relat. Dicke	Dichte
Pt	0,018 mm	1	21,5
Pb	0,05 „	3	11,3
Zn	0,10 „	6	7,1
Al	3,5 „	200	2,6

Aus diesen Werthen ist zu entnehmen, dass keineswegs gleiche Durchlässigkeit verschiedener Metalle vorhanden ist, wenn das Product aus Dicke und Dichte gleich ist. Die Durchlässigkeit nimmt in viel stärkerem Maasse zu, als jenes Product abnimmt.

6. Die Fluorescenz des Baryumplatincyanürs ist nicht die einzige erkennbare Wirkung der *X*-Strahlen. Zunächst ist zu erwähnen, dass auch andere Körper fluoresciren; so z. B. die als Phosphore bekannten Calciumverbindungen, dann Uranglas, gewöhnliches Glas, Kalkspath, Steinsalz etc.

Von besonderer Bedeutung in mancher Hinsicht ist die Thatsache, dass photographische Trockenplatten sich als empfindlich für die *X*-Strahlen erwiesen haben. Man ist im Stande, manche Erscheinung zu fixiren, wodurch Täuschungen leichter ausgeschlossen werden; und ich habe, wo es irgend anging, jede wichtigere Beobachtung, die ich mit dem Auge am Fluorescenzschirm machte, durch eine photographische Aufnahme controllirt.

Dabei kommt die Eigenschaft der Strahlen, fast ungehindert durch dünnere Holz-, Papier- und Stanniolschichten hindurchgehen zu können, sehr zu Statten; man kann die Aufnahmen mit der in der Cassette, oder in einer Papierumhüllung eingeschlossenen photographischen Platte im beleuchteten Zimmer machen. Andererseits hat diese Eigenschaft auch zur Folge, dass man unentwickelte Platten nicht bloss durch die gebräuchliche Hülle aus Pappendeckel und Papier geschützt längere Zeit in der Nähe des Entladungsapparates liegen lassen darf.

Fraglich erscheint es noch, ob die chemische Wirkung auf die Silbersalze der photographischen Platte direct von den *X*-Strahlen ausgeübt wird. Möglich ist es, dass diese Wirkung herrührt von dem Fluorescenzlicht, das, wie oben angegeben, in der Glasplatte, oder vielleicht in der Gelatineschicht erzeugt

wird. „Films" können übrigens ebenso gut wie Glasplatten verwendet werden.

Dass die *X*-Strahlen auch eine Wärmewirkung auszuüben im Stande sind, habe ich noch nicht experimentell nachgewiesen; doch darf man wohl diese Eigenschaft als vorhanden annehmen, nachdem durch die Fluorescenzerscheinungen die Fähigkeit der *X*-Strahlen, verwandelt zu werden, nachgewiesen ist, und es sicher ist, dass nicht alle auffallenden *X*-Strahlen den Körper als solche wieder verlassen.

Die Retina des Auges ist für unsere Strahlen unempfindlich; das dicht an den Entladungsapparat herangebrachte Auge bemerkt nichts, wiewohl nach den gemachten Erfahrungen die im Auge enthaltenen Medien für die Strahlen durchlässig genug sein müssen.

7. Nachdem ich die Durchlässigkeit verschiedener Körper von relativ grosser Dicke erkannt hatte, beeilte ich mich, zu erfahren, wie sich die *X*-Strahlen beim Durchgang durch ein Prisma verhalten, ob sie darin abgelenkt werden oder nicht. Versuche mit Wasser und Schwefelkohlenstoff in Glimmerprismen von ca. 30° brechendem Winkel haben gar keine Ablenkung erkennen lassen, weder am Fluorescenzschirm, noch an der photographischen Platte. Zum Vergleich wurde unter denselben Verhältnissen die Ablenkung von Lichtstrahlen beobachtet; die abgelenkten Bilder lagen auf der Platte um ca. 10 mm bez. ca. 20 mm von dem nicht abgelenkten entfernt. — Mit einem Hartgummi- und einem Aluminiumprisma von ebenfalls ca. 30° brechendem Winkel habe ich auf der photographischen Platte Bilder bekommen, an denen man vielleicht eine Ablenkung erkennen kann. Doch ist die Sache sehr unsicher, und die Ablenkung ist, wenn überhaupt vorhanden, jedenfalls so klein, dass der Brechungsexponent der *X*-Strahlen in den genannten Substanzen höchstens 1,05 sein könnte. Mit dem Fluorescenzschirm habe ich auch in diesem Fall keine Ablenkung beobachten können.

Versuche mit Prismen aus dichteren Metallen lieferten bis jetzt wegen der geringen Durchlässigkeit und der infolge dessen geringen Intensität der durchgelassenen Strahlen kein sicheres Resultat.

In Anbetracht dieser Sachlage einerseits und andererseits der Wichtigkeit der Frage, ob die *X*-Strahlen beim Uebergang von einem Medium zum anderen gebrochen werden können oder nicht, ist es sehr erfreulich, dass diese Frage noch in anderer Weise untersucht werden kann, als mit Hülfe von Prismen. Fein pulverisirte Körper lassen in genügender Schichtendicke das auffallende Licht nur wenig und zerstreut hindurch infolge von Brechung und Reflexion: erweisen sich nun die Pulver für die *X*-Strahlen gleich durchlässig, wie die cohärente Substanz — gleiche Massen vorausgesetzt — so ist damit nachgewiesen, dass sowohl eine Brechung als auch eine regelmässige Reflexion nicht in merklichem Betrage vorhanden ist. Die Versuche wurden mit fein pulverisirtem Steinsalz, mit feinem, auf electrolytischem Wege gewonnenem Silberpulver und dem zu chemischen Untersuchungen vielfach verwandten Zinkstaub angestellt; es ergab sich in allen Fällen kein Unterschied in der Durchlässigkeit der Pulver und der cohärenten Substanz, sowohl bei der Beobachtung am Fluorescenzschirm, als auch auf der photographischen Platte.

Dass man mit Linsen die *X*-Strahlen nicht concentriren kann, ist nach dem Mitgetheilten selbstverständlich; eine grosse Hartgummilinse und eine Glaslinse erwiesen sich in der That als wirkungslos. Das Schattenbild eines runden Stabes ist in der Mitte dunkler als am Rande; dasjenige einer Röhre, die mit einer Substanz gefüllt ist, die durchlässiger ist als das Material der Röhre, ist in der Mitte heller als am Rande.

8. Die Frage nach der Reflexion der *X*-Strahlen ist durch die Versuche des vorigen Paragraphen als in dem Sinne erledigt zu betrachten, dass eine merkliche regelmässige Zurückwerfung der Strahlen an keiner der untersuchten Substanzen stattfindet. Andere Versuche, die ich hier übergehen will, führen zu demselben Resultat.

Indessen ist eine Beobachtung zu erwähnen, die auf den ersten Blick das Gegentheil zu ergeben scheint. Ich exponirte eine durch schwarzes Papier gegen Lichtstrahlen geschützte photographische Platte, mit der Glasseite dem Entladungsapparat zugewendet, den *X*-Strahlen; die empfindliche Schicht war bis auf einen frei bleibenden Theil mit blanken Platten aus Platin, Blei, Zink und Aluminium in sternförmiger An-

ordnung bedeckt. Auf dem entwickelten Negativ ist deutlich zu erkennen, dass die Schwärzung unter dem Platin, dem Blei und besonders unter dem Zink stärker ist als an den anderen Stellen; das Aluminium hatte gar keine Wirkung ausgeübt. Es scheint somit, dass die drei genannten Metalle die Strahlen reflectiren; indessen wären noch andere Ursachen für die stärkere Schwärzung denkbar, und um sicher zu gehen, legte ich bei einem zweiten Versuch zwischen die empfindliche Schicht und die Metallplatten ein Stück dünnes Blattaluminium, welches für ultraviolette Strahlen undurchlässig, dagegen für die *X*-Strahlen sehr durchlässig ist. Da auch jetzt wieder im wesentlichen dasselbe Resultat erhalten wurde, so ist eine Reflexion von *X*-Strahlen an den genannten Metallen nachgewiesen.

Hält man diese Thatsache zusammen mit der Beobachtung, dass Pulver ebenso durchlässig sind, wie cohärente Körper, dass weiter Körper mit rauher Oberfläche sich beim Durchgang der *X*-Strahlen, wie auch bei dem zuletzt beschriebenen Versuch ganz gleich wie polirte Körper verhalten, so kommt man zu der Anschauung, dass zwar eine regelmässige Reflexion, wie gesagt, nicht stattfindet, dass aber die Körper sich den *X*-Strahlen gegenüber ähnlich verhalten, wie die trüben Medien dem Licht gegenüber.

Da ich auch keine Brechung beim Uebergang von einem Medium zum anderen nachweisen konnte, so hat es den Anschein, als ob die *X*-Strahlen sich mit gleicher Geschwindigkeit in allen Körpern bewegen, und zwar in einem Medium, das überall vorhanden ist, und in welchem die Körpertheilchen eingebettet sind. Die letzteren bilden für die Ausbreitung der *X*-Strahlen ein Hinderniss und zwar im allgemeinen ein desto grösseres, je dichter der betreffende Körper ist.

9. Demnach wäre es möglich, dass auch die Anordnung der Theilchen im Körper auf die Durchlässigkeit desselben einen Einfluss ausübte, dass z. B. ein Stück Kalkspath bei gleicher Dicke verschieden durchlässig wäre, wenn dasselbe in der Richtung der Axe oder senkrecht dazu durchstrahlt wird. Versuche mit Kalkspath und Quarz haben aber ein negatives Resultat ergeben.

10. Bekanntlich ist Lenard bei seinen schönen Ver-

suchen über die von einem dünnen Aluminiumblättchen hindurchgelassenen Hittorf'schen Kathodenstrahlen zu dem Resultat gekommen, dass diese Strahlen Vorgänge im Aether sind, und dass sie in allen Körpern diffus verlaufen. Von unseren Strahlen haben wir ähnliches aussagen können.

In seiner letzten Arbeit hat Lenard das Absorptionsvermögen verschiedener Körper für die Kathodenstrahlen bestimmt und dasselbe u. a. für Luft von Atmosphärendruck zu 4,10, 3,40, 3,10 auf 1 cm bezogen gefunden, je nach der Verdünnung des im Entladungsapparat enthaltenen Gases. Nach der aus der Funkenstrecke geschätzten Entladungsspannung zu urtheilen, habe ich es bei meinen Versuchen meistens mit ungefähr gleichgrossen und nur selten mit geringeren und grösseren Verdünnungen zu thun gehabt. Es gelang mir mit dem L. Weber'schen Photometer — ein besseres besitze ich nicht — in atmosphärischer Luft die Intensitäten des Fluorescenzlichtes meines Schirmes in zwei Abständen — ca. 100 bez. 200 mm — vom Entladungsapparat miteinander zu vergleichen, und ich fand aus drei recht gut miteinander übereinstimmenden Versuchen, dass dieselben sich umgekehrt wie die Quadrate der bez. Entfernungen des Schirmes vom Entladungsapparat verhalten. Demnach hält die Luft von den hindurchgehenden *X*-Strahlen einen viel kleineren Bruchtheil zurück als von den Kathodenstrahlen. Dieses Resultat ist auch ganz in Uebereinstimmung mit der oben erwähnten Beobachtung, dass das Fluorescenzlicht noch in 2 m Distanz vom Entladungsapparat wahrzunehmen ist.

Aehnlich wie Luft verhalten sich im allgemeinen die anderen Körper: sie sind für die *X*-Strahlen durchlässiger als für die Kathodenstrahlen.

11. Eine weitere sehr bemerkenswerthe Verschiedenheit in dem Verhalten der Kathodenstrahlen und der *X*-Strahlen liegt in der Thatsache, dass es mir trotz vieler Bemühungen nicht gelungen ist, auch in sehr kräftigen magnetischen Feldern eine Ablenkung der *X*-Strahlen durch den Magnet zu erhalten.

Die Ablenkbarkeit durch den Magnet gilt aber bis jetzt als ein charakteristisches Merkmal der Kathodenstrahlen; wohl ward von Hertz und Lenard beobachtet, dass es verschiedene Arten von Kathodenstrahlen giebt, die sich durch ihre „Phos-

phorescenzerzeugung, Absorbirbarkeit und Ablenkbarkeit durch den Magnet voneinander unterscheiden", aber eine beträchtliche Ablenkung wurde doch in allen von ihnen untersuchten Fällen wahrgenommen, und ich glaube nicht, dass man dieses Characteristicum ohne zwingenden Grund aufgeben wird.

12. Nach besonders zu diesem Zweck angestellten Versuchen ist es sicher, dass die Stelle der Wand des Entladungsapparates, die am stärksten fluorescirt, als Hauptausgangspunkt der nach allen Richtungen sich ausbreitenden *X*-Strahlen zu betrachten ist. Die *X*-Strahlen gehen somit von der Stelle aus, wo nach den Angaben verschiedener Forscher die Kathodenstrahlen die Glaswand treffen. Lenkt man die Kathodenstrahlen innerhalb des Entladungsapparates durch einen Magnet ab, so sieht man, dass auch die *X*-Strahlen von einer anderen Stelle, d. h. wieder von dem Endpunkte der Kathodenstrahlen ausgehen.

Auch aus diesem Grund können die *X*-Strahlen, die nicht ablenkbar sind, nicht einfach unverändert von der Glaswand hindurchgelassene bez. reflectirte Kathodenstrahlen sein. Die grössere Dichte des Glases ausserhalb des Entladungsgefässes kann ja nach Lenard für die grosse Verschiedenheit der Ablenkbarkeit nicht verantwortlich gemacht werden.

Ich komme deshalb zu dem Resultat, dass die *X*-Strahlen nicht identisch sind mit den Kathodenstrahlen, dass sie aber von den Kathodenstrahlen in der Glaswand des Entladungsapparates erzeugt werden.

13. Diese Erzeugung findet nicht nur in Glas statt, sondern, wie ich an einem mit 2 mm starkem Aluminiumblech abgeschlossenen Apparat beobachten konnte, auch in diesem Metall. Andere Substanzen sollen später untersucht werden.

14. Die Berechtigung, für das von der Wand des Entladungsapparates ausgehende Agens den Namen „Strahlen" zu verwenden, leite ich zum Theil von der ganz regelmässigen Schattenbildung her, die sich zeigt, wenn man zwischen den Apparat und den fluorescirenden Schirm (oder die photographische Platte) mehr oder weniger durchlässige Körper bringt.

Viele derartige Schattenbilder, deren Erzeugung mitunter einen ganz besonderen Reiz bietet, habe ich beobachtet und theilweise auch photographisch aufgenommen; so besitze ich

z. B. Photographien von den Schatten der Profile einer Thüre, welche die Zimmer trennt, in welchen einerseits der Entladungsapparat, andererseits die photographische Platte aufgestellt waren; von den Schatten der Handknochen; von dem Schatten eines auf einer Holzspule versteckt aufgewickelten Drahtes; eines in einem Kästchen eingeschlossenen Gewichtsatzes; einer Bussole, bei welcher die Magnetnadel ganz von Metall eingeschlossen ist; eines Metallstückes, dessen Inhomogenität durch die *X*-Strahlen bemerkbar wird; etc.

Für die geradlinige Ausbreitung der *X*-Strahlen beweisend ist weiter eine Lochphotographie, die ich von dem mit schwarzem Papier eingehüllten Entladungsapparat habe machen können; das Bild ist schwach, aber unverkennbar richtig.

15. Nach Interferenzerscheinungen der *X*-Strahlen habe ich viel gesucht, aber leider, vielleicht nur infolge der geringen Intensität derselben, ohne Erfolg.

16. Versuche, um zu constatiren, ob electrostatische Kräfte in irgend einer Weise die *X*-Strahlen beeinflussen können, sind zwar angefangen, aber noch nicht abgeschlossen.

17. Legt man sich die Frage vor, was denn die *X*-Strahlen — die keine Kathodenstrahlen sein können — eigentlich sind, so wird man vielleicht im ersten Augenblick, verleitet durch ihre lebhaften Fluorescenz- und chemischen Wirkungen, an ultraviolettes Licht denken. Indessen stösst man doch sofort auf schwerwiegende Bedenken. Wenn nämlich die *X*-Strahlen ultraviolettes Licht sein sollten, so müsste dieses Licht die Eigenschaft haben:

a) dass es beim Uebergang aus Luft in Wasser, Schwefelkohlenstoff, Aluminium, Steinsalz, Glas, Zink etc. keine merkliche Brechung erleiden kann;

b) dass es von den genannten Körpern nicht merklich regelmässig reflectirt werden kann;

c) dass es somit durch die sonst gebräuchlichen Mittel nicht polarisirt werden kann;

d) dass die Absorption desselben von keiner anderen Eigenschaft der Körper so beeinflusst wird als von ihrer Dichte.

Das heisst, man müsste annehmen, dass sich diese ultravioletten Strahlen ganz anders verhalten, als die bisher bekannten ultrarothen, sichtbaren und ultravioletten Strahlen.

Dazu habe ich mich nicht entschliessen können und nach einer anderen Erklärung gesucht.

Eine Art von Verwandtschaft zwischen den neuen Strahlen und den Lichtstrahlen scheint zu bestehen, wenigstens deutet die Schattenbildung, die Fluorescenz und die chemische Wirkung, welche bei beiden Strahlenarten vorkommen, darauf hin. Nun weiss man schon seit langer Zeit, dass ausser den transversalen Lichtschwingungen auch longitudinale Schwingungen im Aether vorkommen können und nach Ansicht verschiedener Physiker vorkommen müssen. Freilich ist ihre Existenz bis jetzt noch nicht evident nachgewiesen, und sind deshalb ihre Eigenschaften noch nicht experimentell untersucht.

Sollten nun die neuen Strahlen nicht longitudinalen Schwingungen im Aether zuzuschreiben sein?

Ich muss bekennen, dass ich mich im Laufe der Untersuchung immer mehr mit diesem Gedanken vertraut gemacht habe und gestatte mir dann auch diese Vermuthung hier auszusprechen, wiewohl ich mir sehr wohl bewusst bin, dass die gegebene Erklärung einer weiteren Begründung noch bedarf.

Würzburg, Physik. Institut d. Univ., Dec. 1895.

2. *Ueber eine neue Art von Strahlen; von W. C. Röntgen.*

(Zweite Mittheilung.)

Aus den Sitzungsber. der Würzburger Physik.-Medic. Gesellschaft. Jahrg. 1895.

Da meine Arbeit auf mehrere Wochen unterbrochen werden muss, gestatte ich mir im Folgenden einige neue Ergebnisse schon jetzt mitzutheilen.

18. Zur Zeit meiner ersten Publication war mir bekannt, dass die *X*-Strahlen im Stande sind, electrische Körper zu entladen, und ich vermuthe, dass es auch die *X*-Strahlen und nicht die von dem Aluminiumfenster seines Apparates unverändert durchgelassenen Kathodenstrahlen gewesen sind, welche die von Lenard beschriebene Wirkung auf entfernte electrische Körper ausgeübt haben. Mit der Veröffentlichung meiner Versuche habe ich aber gewartet, bis ich in der Lage war, einwandsfreie Resultate mitzutheilen.

Solche lassen sich wohl nur dann erhalten, wenn man die Beobachtungen in einem Raum anstellt, der nicht nur vollständig gegen die von der Vacuumröhre, den Zuleitungsdrähten, dem Inductionsapparat etc. ausgehenden electrostatischen Kräfte geschützt ist, sondern der auch gegen Luft abgeschlossen ist, welche aus der Nähe des Entladungsapparates kommt.

Ich liess mir zu diesem Zweck aus zusammengelötheten Zinkblechen einen Kasten anfertigen, der gross genug ist, um mich und die nöthigen Apparate aufzunehmen, und der bis auf eine durch eine Zinkthüre verschliessbare Oeffnung überall luftdicht verschlossen ist. Die der Thüre gegenüber liegende Wand ist zu einem grossen Theil mit Blei belegt; an einer dem ausserhalb des Kastens aufgestellten Entladungsapparat nahe gelegenen Stelle wurde die Zinkwand mit der darüber gelegten Bleiplatte in einer Weite von 4 cm ausgeschnitten, und die Oeffnung ist mit einem dünnen Aluminiumblech wieder luftdicht verschlossen. Durch dieses Fenster können die *X*-Strahlen in den Beobachtungskasten eindringen.

Ich habe nun folgendes wahrgenommen:

a) In der Luft aufgestellte, positiv oder negativ electriscch geladene Körper werden, wenn sie mit *X*-Strahlen bestrahlt werden, entladen und zwar desto rascher, je intensiver die Strahlen sind. Die Intensität der Strahlen wurde nach ihrer Wirkung auf einen Fluorescenzschirm oder auf eine photographische Platte beurtheilt.

Es ist im allgemeinen gleichgültig, ob die electrischen Körper Leiter oder Isolatoren sind. Bis jetzt habe ich auch keinen specifischen Unterschied in dem Verhalten der verschiedenen Körper bezüglich der Geschwindigkeit der Entladung gefunden; ebensowenig in dem Verhalten von positiver und negativer Electricität. Doch ist es nicht ausgeschlossen, dass geringe Unterschiede bestehen.

b) Ist ein electrisirter Leiter nicht von Luft, sondern von einem festen Isolator, z. B. Paraffin, umgeben, so bewirkt die Bestrahlung dasselbe, wie das Bestreichen der isolirenden Hülle mit einer zur Erde abgeleiteten Flamme.

c) Ist diese isolirende Hülle von einem eng anliegenden, zur Erde abgeleiteten Leiter umschlossen, welcher wie der Isolator für *X*-Strahlen durchlässig sein soll, so übt die Bestrahlung auf den inneren, electrisirten Leiter keine mit meinen Hülfsmitteln nachweisbare Wirkung aus.

d) Die unter a, b, c mitgetheilten Beobachtungen deuten darauf hin, dass die von den *X*-Strahlen bestrahlte Luft die Eigenschaft erhalten hat, electrische Körper, mit denen sie in Berührung kommt, zu entladen.

e) Wenn sich die Sache wirklich so verhält, und wenn ausserdem die Luft diese Eigenschaft noch einige Zeit behält, nachdem sie den *X*-Strahlen ausgesetzt war, so muss es möglich sein, electrische Körper, welche selbst nicht von den *X*-Strahlen getroffen werden, dadurch zu entladen, dass man ihnen bestrahlte Luft zuführt.

In verschiedener Weise kann man sich davon überzeugen, dass diese Folgerung in der That zutrifft. Eine, wenn auch nicht die einfachste, Versuchsanordnung möchte ich mittheilen.

Ich benutzte eine 3 cm weite, 45 cm lange Messingröhre; in einigen Centimenter Entfernung von dem einen Ende ist ein

Theil der Röhrenwand weggeschnitten und durch ein dünnes Aluminiumblech ersetzt; am anderen Ende ist unter luftdichtem Abschluss eine an einer Metallstange befestigte Messingkugel isolirt in die Röhre eingeführt. Zwischen der Kugel und dem verschlossenen Ende der Röhre ist ein Seitenröhrchen angelöthet, das mit einer Saugvorrichtung in Verbindung gesetzt werden kann; wenn gesaugt wird, so wird die Messingkugel umspült von Luft, die auf ihrem Wege durch die Röhre an dem Aluminiumfenster vorüber gegangen ist. Die Entfernung vom Fenster bis zur Kugel beträgt über 20 cm.

Diese Röhre stellte ich im Zinkkasten so auf, dass die *X*-Strahlen durch das Aluminiumfenster der Röhre, senkrecht zur Axe derselben eintreten konnten, die isolirte Kugel lag dann ausserhalb des Bereiches dieser Strahlen, im Schatten. Die Röhre und der Zinkkasten waren leitend miteinander, die Kugel mit einem Hankel'schen Electroskop verbunden.

Es zeigte sich nun, dass eine der Kugel mitgetheilte Ladung (positive oder negative) von den *X*-Strahlen nicht beeinflusst wurde, solange die Luft in der Röhre in Ruhe blieb, dass die Ladung aber sofort beträchtlich abnahm, wenn durch kräftiges Saugen bestrahlte Luft der Kugel zugeführt wurde. Erhielt die Kugel durch Verbindung mit Accumulatoren ein constantes Potential, und wurde fortwährend bestrahlte Luft durch die Röhre gesaugt, so entstand ein electrischer Strom, wie wenn die Kugel mit der Röhrenwand durch einen schlechten Leiter verbunden gewesen wäre.

f) Es fragt sich, in welcher Weise die Luft die ihr von den *X*-Strahlen mitgetheilte Eigenschaft wieder verlieren kann. Ob sie sie von selbst, d. h. ohne mit anderen Körpern in Berührung zu kommen, mit der Zeit verliert, ist noch unentschieden. Sicher dagegen ist es, dass eine kurz dauernde Berührung mit einem Körper von grosser Oberfläche, der nicht electrisch zu sein braucht, die Luft unwirksam machen kann. Schiebt man z. B. einen genügend dicken Pfropf aus Watte in die Röhre so weit ein, dass die bestrahlte Luft die Watte durchstreichen muss, bevor sie zu der electrischen Kugel gelangt, so bleibt die Ladung der Kugel auch beim Saugen unverändert.

Sitzt der Pfropf an einer Stelle, die vor dem Aluminium-

fenster liegt, so erhält man dasselbe Resultat wie ohne Watte; ein Beweis, dass nicht etwa Staubtheilchen die Ursache der beobachteten Entladung sind.

Drahtgitter wirken ähnlich wie Watte; doch muss das Gitter sehr eng sein, und viele Lagen müssen übereinander gelegt werden, wenn die durchgestrichene, bestrahlte Luft unwirksam sein soll. Sind diese Gitter nicht, wie bisher angenommen, zur Erde abgeleitet, sondern mit einer Electricitätsquelle von constantem Potential verbunden, so habe ich immer das beobachtet, was ich erwartet hatte; doch sind diese Versuche noch nicht abgeschlossen.

g) Befinden sich die electrischen Körper statt in Luft in trockenem Wasserstoff, so werden sie ebenfalls durch die *X*-Strahlen entladen. Die Entladung in Wasserstoff schien mir etwas langsamer zu verlaufen, doch ist diese Angabe noch unsicher wegen der Schwierigkeit, bei aufeinander folgenden Versuchen gleiche Intensität der *X*-Strahlen zu erhalten.

Die Art und Weise der Füllung der Apparate mit Wasserstoff dürfte die Möglichkeit ausschliessen, dass die anfänglich auf der Oberfläche der Körper vorhandene verdichtete Luftschicht bei der Entladung eine wesentliche Rolle gespielt hätte.

h) In stark evacuirten Räumen findet die Entladung eines direct von den *X*-Strahlen getroffenen Körpers viel langsamer — in einem Fall z. B. ca. 70 mal langsamer — statt, als in denselben Gefässen, welche mit Luft oder Wasserstoff von Atmosphärendruck gefüllt sind.

i) Versuche über das Verhalten einer Mischung von Chlor und Wasserstoff unter dem Einfluss der *X*-Strahlen sind in Angriff genommen.

j) Schliesslich möchte ich noch erwähnen, dass die Resultate von Untersuchungen über die entladende Wirkung der *X*-Strahlen, bei welchen der Einfluss des umgebenden Gases unberücksichtigt blieb, vielfach mit Vorsicht aufzunehmen sind.

19. In manchen Fällen ist es vortheilhaft, zwischen den die *X*-Strahlen liefernden Entladungsapparat und den Ruhmkorff einen Tesla'schen Apparat (Condensator und Transformator) einzuschalten. Diese Anordnung hat folgende Vorzüge: erstens werden die Entladungsapparate weniger leicht

durchschlagen und weniger warm; zweitens hält sich das Vacuum, wenigstens bei meinen selbstangefertigten Apparaten, längere Zeit, und drittens liefern manche Apparate intensivere *X*-Strahlen. Bei Apparaten, die zu wenig oder zu stark evacuirt waren, um mit dem Ruhmkorff allein gut zu functioniren, leistete die Anwendung des Tesla'schen Transformators gute Dienste.

Es liegt die Frage nahe — und ich gestatte mir deshalb sie zu erwähnen, ohne zu ihrer Beantwortung vorläufig etwas beitragen zu können — ob auch durch eine continuirliche Entladung mit constant bleibendem Entladungspotential *X*-Strahlen erzeugt werden können; oder ob nicht vielmehr Schwankungen dieses Potentials zum Entstehen derselben durchaus erforderlich sind.

20. In § 13 meiner ersten Veröffentlichung ist mitgetheilt, dass die *X*-Strahlen nicht bloss in Glas, sondern auch in Aluminium entstehen können. Bei der Fortsetzung der Untersuchung nach dieser Richtung hin hat sich kein fester Körper ergeben, welcher nicht im Stande wäre, unter dem Einfluss der Kathodenstrahlen *X*-Strahlen zu erzeugen. Es ist mir auch kein Grund bekannt geworden, weshalb sich flüssige und gasförmige Körper nicht ebenso verhalten würden.

Quantitative Unterschiede in dem Verhalten der verschiedenen Körper haben sich dagegen ergeben. Lässt man z. B. die Kathodenstrahlen auf eine Platte fallen, deren eine Hälfte aus einem 0,3 mm dicken Platinblech, deren andere Hälfte aus einem 1 mm dicken Aluminiumblech besteht, so beobachtet man an dem mit der Lochcamera aufgenommenen photographischen Bild dieser Doppelplatte, dass das Platinblech auf der von den Kathodenstrahlen getroffenen (Vorder-) Seite viel mehr *X*-Strahlen aussendet, als das Aluminiumblech auf der gleichen Seite. Von der Hinterseite dagegen gehen vom Platin so gut wie gar keine, vom Aluminium aber relativ viel *X*-Strahlen aus. Letztere Strahlen sind in den vorderen Schichten des Aluminiums erzeugt und durch die Platte hindurch gegangen.

Man kann sich von dieser Beobachtung leicht eine Erklärung verschaffen, doch dürfte es sich empfehlen, vorher noch weitere Eigenschaften der *X*-Strahlen zu erfahren.

Zu erwähnen ist aber, dass der gefundenen Thatsache auch eine praktische Bedeutung zukommt. Zur Erzeugung von möglichst intensiven *X*-Strahlen eignet sich nach meinen bisherigen Erfahrungen Platin am besten. Ich gebrauche seit einigen Wochen mit gutem Erfolg einen Entladungsapparat, bei dem ein Hohlspiegel aus Aluminium als Kathode, ein unter 45° gegen die Spiegelaxe geneigtes, im Krümmungscentrum aufgestelltes Platinblech als Anode fungirt.

21. Die *X*-Strahlen gehen bei diesem Apparat von der Anode aus. Wie ich aus Versuchen mit verschieden geformten Apparaten schliessen muss, ist es mit Rücksicht auf die Intensität der *X*-Strahlen gleichgültig, ob die Stelle, wo diese Strahlen erzeugt werden, die Anode ist oder nicht.

Speciell zu den Versuchen mit den Wechselströmen des Tesla'schen Transformators wird ein Entladungsapparat angefertigt, bei dem beide Electroden Aluminiumhohlspiegel sind, deren Axen miteinander einen rechten Winkel bilden; im gemeinschaftlichen Krümmungscentrum ist eine die Kathodenstrahlen auffangende Platinplatte angebracht. Ueber die Brauchbarkeit dieses Apparates soll später berichtet werden.

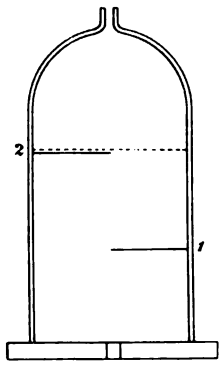
Würzburg, Physikal. Institut d. Universität, 9. März 1896.

3. *Weitere Beobachtungen über die Eigenschaften der X-Strahlen; von W. C. Röntgen.*

(Dritte Mittheilung.)

(Aus den Sitzungsber. der k. preuss. Akad. der Wissensch. zu Berlin. Jahrgang 1897.)

1. Stellt man zwischen einem Entladungsapparat, der intensive *X*-Strahlen aussendet[1]), und einem Fluorescenzschirm eine undurchlässige Platte so auf, dass diese den ganzen Schirm beschattet, so kann man trotzdem noch ein Leuchten des Baryumplatincyanürs bemerken. Dieses Leuchten ist sogar dann noch zu sehen, wenn der Schirm direct auf der Platte liegt, und man ist auf den ersten Blick geneigt, die Platte doch für durchlässig zu halten. Bedeckt man aber den auf der Platte liegenden Schirm mit einer dicken Glasscheibe, so wird das Fluorescenzlicht viel schwächer und es verschwindet vollständig, wenn man, statt eine Glasplatte zu nehmen, den Schirm mit einem Cylinder aus 0,1 cm dickem Bleiblech umgiebt, der einerseits durch die undurchlässige Platte, andererseits durch den Kopf des Beobachters abgeschlossen wird.



Die beschriebene Erscheinung könnte durch Beugung von sehr langwelligen Strahlen, oder dadurch entstanden sein, dass von den den Entladungsapparat umgebenden, bestrahlten Körpern, namentlich von der bestrahlten Luft, *X*-Strahlen ausgehen.

1) Alle in der folgenden Mittheilung erwähnten Entladungsröhren sind nach dem in § 20 meiner zweiten Mittheilung angegebenen Princip construirt. Einen grossen Theil davon erhielt ich von der Firma Greiner & Friedrichs in Stützerbach i. Th., der ich für das mir in reichstem Maasse und kostenlos zur Verfügung gestellte Material öffentlich meinen Dank ausspreche.

Die letztere Erklärung ist die richtige, wie sich u. a. mit folgendem Apparate leicht nachweisen lässt. Die Figur stellt eine sehr dickwandige, 20 cm hohe und 10 cm weite Glasglocke dar, die durch eine aufgekittete, dicke Zinkplatte verschlossen ist. Bei 1 und 2 sind kreissegmentförmige Bleischeiben eingesetzt, die etwas grösser sind als der halbe Querschnitt der Glocke und verhindern, dass *X*-Strahlen, welche durch eine in der Zinkplatte angebrachte, mit Celluloidfilm wieder verschlossene Oeffnung in die Glocke eindringen, auf directem Wege zu dem über der Bleischeibe 2 gelegenen Raum gelangen. Auf der oberen Seite dieser Bleischeibe ist ein Baryumplatincyanürschirmchen befestigt, das fast den ganzen Querschnitt der Glocke ausfüllt. Dasselbe kann weder von directen, noch von solchen Strahlen getroffen werden, die an einem festen Körper (z. B. der Glaswand) eine einmalige diffuse Reflexion erlitten haben. Die Glocke wird vor jedem Versuch mit staubfreier Luft gefüllt. — Lässt man *X*-Strahlen in die Glocke eintreten, und zwar zunächst so, dass sie alle von dem Bleischirm 1 aufgefangen werden, so sieht man noch gar keine Fluorescenz bei 2; erst wenn infolge von Neigen der Glocke directe Strahlen auch zu dem zwischen 1 und 2 gelegenen Raum gelangen, leuchtet der Fluorescenzschirm auf der nicht von dem Bleiblech 2 bedeckten Hälfte. Setzt man nun die Glocke in Verbindung mit einer Wasserstrahlluftpumpe, so bemerkt man, dass die Fluorescenz immer schwächer wird, je weiter die Verdünnung fortschreitet; wird darauf Luft eingelassen, so nimmt die Intensität wieder zu.

Da nun, wie ich fand, die blosse Berührung mit kurz vorher bestrahlter Luft keine merkliche Fluorescenz des Baryumplatincyanürs erzeugt, so ist aus dem beschriebenen Versuch zu schliessen, dass die Luft, während sie bestrahlt wird, nach allen Richtungen *X*-Strahlen aussendet.

Würde unser Auge für die *X*-Strahlen ebenso empfindlich sein wie für Lichtstrahlen, so würde ein in Thätigkeit gesetzter Entladungsapparat uns erscheinen, ähnlich wie ein in einem mit Tabakrauch gleichmässig gefüllten Zimmer brennendes Licht; vielleicht wäre die Farbe der directen und der von den Lufttheilchen kommenden Strahlen verschieden.

Die Frage, ob die von den bestrahlten Körpern aus-

gehenden Strahlen derselben Art sind wie die auffal... oder mit anderen Worten, ob eine diffuse Reflexion od... der Fluorescenz ähnlicher Vorgang die Ursache dieser Stra... ist, habe ich noch nicht entscheiden können; dass auch ... von der Luft kommenden Strahlen photographisch wirksam... sind, lässt sich leicht nachweisen und es macht sich diese Wirkung sogar manchmal in einer für den Beobachter unerwünschten Weise bemerkbar. Um sich gegen dieselben zu schützen, was namentlich bei längerer Expositionsdauer häufig nothwendig ist, wird man die photographische Platte durch geeignete Bleihüllen abschliessen müssen.

2. Zur Vergleichung der Intensität der Strahlung zweier Entladungsröhren und zu verschiedenen anderen Versuchen benutzte ich eine Vorrichtung, die dem Bouguer'schen Photometer nachgebildet ist, und welche ich der Einfachheit halber auch Photometer nennen will. Ein 35 cm hohes, 150 cm langes und 0,15 cm dickes, rechteckiges Stück Bleiblech ist, durch Bretter gestützt, in der Mitte eines langen Tisches vertical aufgestellt. Auf beiden Seiten desselben steht, auf dem Tisch verschiebbar, je eine Entladungsröhre. An dem einen Ende des Bleistreifens ist ein Fluorescenzschirm[1]) so angebracht, dass jede Hälfte desselben nur von einer Röhre senkrecht bestrahlt wird. Bei den Messungen wird auf gleiche Helligkeit der Fluorescenz beider Hälften eingestellt.

Einige Bemerkungen über den Gebrauch dieses Instrumentes mögen hier Platz finden. Zunächst ist zu erwähnen, dass die Einstellungen häufig sehr erschwert werden durch die Inconstanz der Strahlenquelle; die Röhre reagirt auf jede Unregelmässigkeit in der Unterbrechung des primären Stromes, und solche kommen beim Deprez'schen, aber namentlich beim Foucault'schen Unterbrecher vor. Eine mehrmalige Wiederholung jeder Einstellung ist daher geboten. Zweitens möchte ich angeben, wovon die Helligkeit eines gegebenen

1) Bei diesen und anderen Versuchen hat sich der Edison'sche Fluorescenzschirm als sehr praktisch erwiesen. Derselbe besteht aus einem stereoskopähnlichen Gehäuse, das sich lichtdicht an den Kopf des Beobachters anlegen lässt und dessen Cartonboden mit Baryumplatincyanür bedeckt ist. Edison nimmt statt Baryumplatincyanür Scheelit; ich ziehe aber ersteres aus manchen Gründen vor.

Fluorescenzschirmes abhängig ist, der in so rascher Aufeinanderfolge von *X*-Strahlen getroffen wird, dass das beobachtende Auge die Intermittenz der Bestrahlung nicht mehr wahrnimmt. Diese Helligkeit hängt ab 1. von der Intensität der Strahlung, die von der Platinplatte der Entladungsröhre ausgeht; 2. sehr wahrscheinlich von der Art der den Schirm treffenden Strahlen, denn nicht jede Strahlenart (vgl. unten) braucht in gleichem Maass fluorescenzerregend zu wirken; 3. von der Entfernung des Schirmes von der Ausgangsstelle der Strahlen; 4. von der Absorption, die die Strahlen auf ihrem Wege bis zu dem Baryumplatincyanür erleiden; 5. von der Anzahl der Entladungen in der Secunde; 6. von der Dauer jeder einzelnen Entladung; 7. von der Dauer und der Stärke des Nachleuchtens des Baryumplatincyanürs und 8. von der Bestrahlung des Schirmes durch die die Entladungsröhre umgebenden Körper. Um Irrthümer zu vermeiden, wird man immer daran denken müssen, dass hier im allgemeinen ähnliche Verhältnisse vorliegen, wie wenn man mit Hülfe der Fluorescenzwirkung zwei verschiedenfarbige, intermittirende Lichtquellen zu vergleichen hätte, die von einer absorbirenden Hülle umgeben in einem trüben — oder fluorescirenden — Medium aufgestellt sind.

3. Nach § 12 meiner ersten Mittheilung ist die von den Kathodenstrahlen getroffene Stelle des Entladungsapparates der Ausgangsort der *X*-Strahlen und zwar breiten sich diese „nach allen Richtungen" aus. Es ist nun von Interesse zu erfahren, wie die Intensität der Strahlen sich mit der Richtung ändert.

Zu dieser Untersuchung eignen sich am besten die kugelförmigen Entladungsapparate mit gut eben geschliffener Platinplatte, die unter einem Winkel von 45° von den Kathodenstrahlen getroffen wird. Schon ohne weitere Hülfsmittel glaubt man an der gleichmässig hellen Fluorescenz der über der Platinplatte liegenden halbkugelförmigen Glaswand erkennen zu können, dass sehr grosse Verschiedenheiten der Intensitäten in verschiedenen Richtungen nicht vorhanden sind, dass somit das Lambert'sche Emanationsgesetz hier nicht gültig sein kann; doch dürfte diese Fluorescenz zum grössten Theil durch Kathodenstrahlen erzeugt sein.

Zur genaueren Prüfung wurden verschiedene Röhren mit dem Photometer auf die Intensität der Strahlung nach verschiedenen Richtungen untersucht, und ausserdem habe ich zu demselben Zweck photographische Films exponirt, die um die Platinplatte des Entladungsapparates als Mittelpunkt zu einem Halbkreis (Radius 25 cm) gebogen waren. Bei beiden Verfahren wirkt die Ungleichheit der Dicke verschiedener Stellen der Röhrenwand sehr störend, weil dadurch die nach verschiedenen Richtungen ausgehenden *X*-Strahlen in ungleichem Maasse zurückgehalten werden. Doch gelingt es wohl, die durchstrahlte Glasdicke durch Einschaltung von dünnen Glasplatten ziemlich gleich zu machen.

Das Resultat dieser Versuche ist, dass die Bestrahlung einer über der Platinplatte als Mittelpunkt construirt gedachten Halbkugel fast bis zum Rande derselben eine nahezu gleichmässige ist. Erst bei einem Emanationswinkel von etwa 80° der *X*-Strahlen konnte ich den Anfang einer Abnahme der Bestrahlung bemerken, und auch diese Abnahme ist noch eine relativ geringe, sodass die Hauptänderung der Intensität zwischen 89° und 90° vorhanden ist.

Einen Unterschied in der Art der unter verschiedenen Winkeln emittirten Strahlen habe ich nicht bemerken können.

Infolge der beschriebenen Intensitätsvertheilung der *X*-Strahlen müssen die Bilder, welche mit einer Lochcamera — bez. mit einem engen Spalt — von der Platinplatte, sei es auf dem Fluorescenzschirm oder auf der photographischen Platte, erhalten werden, um so intensiver sein, je grösser der Winkel ist, den die Platinplatte mit dem Schirm oder der photographischen Platte bildet; vorausgesetzt, dass dieser Winkel 80° nicht überschreitet. Durch geeignete Vorrichtungen, welche gestatteten, die bei verschiedenen Winkeln mit derselben Entladungsröhre gleichzeitig erhaltenen Bilder miteinander zu vergleichen, konnte ich diese Folgerung bestätigen.

Einen ähnlichen Fall von Intensitätsvertheilung ausgesandter Strahlen treffen wir in der Optik bei der Fluorescenz an. Lässt man in einen mit Wasser gefüllten, viereckigen Trog einige Tropfen Fluoresceïnlösung fallen und beleuchtet den Trog mit weissem oder violettem Licht, so bemerkt man, dass das hellste Fluorescenzlicht von den Rändern der lang-

sam herabsinkenden Fluoresceïnfäden ausgeht, d. h. von den Stellen, wo der Emanationswinkel des Fluorescenzlichtes am grössten ist. Wie schon Hr. Stokes bei Gelegenheit eines ähnlichen Versuches bemerkte, rührt diese Erscheinung daher, dass die Fluorescenz erregenden Strahlen von der Fluoresceïnlösung bedeutend stärker absorbirt werden als das Fluorescenzlicht. Es ist nun sehr bemerkenswerth, dass auch die die *X*-Strahlen erzeugenden Kathodenstrahlen von Platin viel stärker absorbirt werden, als die *X*-Strahlen, und es liegt deshalb nahe zu vermuthen, dass zwischen den beiden Vorgängen — der Verwandlung von Licht in Fluorescenzlicht und der von Kathodenstrahlen in *X*-Strahlen — eine Verwandtschaft besteht. Irgend ein zwingender Grund für eine solche Annahme ist indessen vorläufig noch nicht vorhanden.

Auch mit Rücksicht auf die Technik der Herstellung von Schattenbildern mittels *X*-Strahlen haben die Beobachtungen über die Intensitätsvertheilung der von der Platinplatte ausgehenden Strahlen eine gewisse Bedeutung. Nach dem oben Mitgetheilten wird es sich empfehlen, die Entladungsröhre so aufzustellen, dass die zur Bildererzeugung verwendeten Strahlen das Platin unter einem möglichst grossen, jedoch nicht viel über 80° hinausgehenden Winkel verlassen; dadurch erhält man möglichst scharfe Bilder, und wenn die Platinplatte gut eben und die Construction der Röhre eine derartige ist, dass die schräg emittirten Strahlen keine wesentlich dickere Glaswand zu durchlaufen haben als die senkrecht von der Platinplatte ausgehenden Strahlen, so erleidet auch die Bestrahlung des Objectes durch die angegebene Anordnung keine Einbusse an Intensität.

4. Mit „Durchlässigkeit eines Körpers" bezeichnete ich in meiner ersten Mittheilung das Verhältniss der Helligkeit eines dicht hinter dem Körper senkrecht zu den Strahlen gehaltenen Fluorescenzschirmes zu derjenigen Helligkeit des Schirmes, welche dieser ohne Zwischenschaltung des Körpers aber unter sonst gleichen Verhältnissen zeigt. Specifische Durchlässigkeit eines Körpers soll die auf die Dickeneinheit reducirte Durchlässigkeit des Körpers genannt werden; dieselbe ist gleich der $d$ten Wurzel aus der Durchlässigkeit, wenn d die Dicke der durchstrahlten Schicht, in der Richtung der Strahlen gemessen, bedeutet.

Um die Durchlässigkeit zu bestimmen, habe ich seit meiner ersten Mittheilung hauptsächlich das oben beschriebene Photometer gebraucht. Vor die eine der beiden gleich hell fluorescirenden Hälften des Schirmes wurde der betreffende plattenförmige Körper — Aluminium, Stanniol, Glas etc. — gebracht, und die dadurch entstandene Ungleichheit der Helligkeiten wieder ausgeglichen entweder durch Vergrösserung der Entfernung des die nicht bedeckte Schirmhälfte bestrahlenden Entladungsapparates oder durch Nähern des andern. In beiden Fällen ist das richtig genommene Verhältniss der Quadrate der Entfernungen der Platinplatte des Entladungsapparates vom Schirm vor und nach der Verschiebung des Apparates der gesuchte Werth der Durchlässigkeit des vorgesetzten Körpers. Beide Wege führten zu demselben Resultat. Nach Hinzufügen einer zweiten Platte zu der ersten findet man in derselben Weise die Durchlässigkeit jener zweiten Platte für Strahlen, die bereits durch eine Platte hindurchgegangen sind.

Das beschriebene Verfahren setzt voraus, dass die Helligkeit eines Fluorescenzschirmes umgekehrt proportional ist dem Quadrat seiner Entfernung von der Strahlenquelle, und dies trifft nur dann zu, wenn erstens die Luft keine *X*-Strahlen absorbirt bez. emittirt, und wenn zweitens die Helligkeit des Fluorescenzlichtes der Intensität der Bestrahlung durch Strahlen gleicher Art proportional ist. Die erstere Bedingung ist nun sicher nicht erfüllt, und von der zweiten ist es fraglich, ob sie erfüllt ist; ich habe mich deshalb zuerst durch Versuche, wie sie bereits in § 10 meiner ersten Mittheilung beschrieben wurden, davon überzeugt, dass die Abweichungen von dem erwähnten Proportionalitätsgesetz so gering sind, dass sie in dem vorliegenden Fall ausser Betracht gelassen werden können. — Auch ist noch mit Rücksicht auf die Thatsache, dass von den bestrahlten Körpern wieder *X*-Strahlen ausgehen, zu erwähnen erstens, dass ein Unterschied in der Durchlässigkeit einer 0,925 mm dicken Aluminiumplatte und von 31 übereinander gelegten Aluminiumblättern von 0,0299 mm Dicke — $31 \times 0{,}0299 = 0{,}927$ — mit dem Photometer nicht gefunden werden konnte; und zweitens, dass die Helligkeit des Fluorescenzschirmes nicht merklich verschieden war, wenn die

Platte dicht vor dem Schirm, oder in grösserer Entfernung von demselben aufgestellt wurde.

Das Ergebniss dieser Durchlässigkeitsversuche ist nun für Aluminium folgendes:

Durchlässigkeit für senkrecht auffallende Strahlen	Röhre 2	Röhre 3	Röhre 4	Röhre 2
der ersten 1 mm dicken Alum.-Platte	0,40	0,45	—	0,68
der zweiten 1 mm „ „ „	0,55	0,68	—	0,73
der ersten 2 mm „ „ „	—	0,30	0,39	0,50
der zweiten 2 mm „ „ „	—	0,39	0,54	0,63

Aus diesen und ähnlichen mit Glas und Stanniol angestellten Versuchen entnehmen wir zunächst folgendes Resultat: denkt man sich die untersuchten Körper in gleich dicke, zu den parallelen Strahlen senkrechte Schichten zerlegt, so ist jede dieser Schichten für die in sie eindringenden Strahlen durchlässiger als die vorhergehende; oder mit anderen Worten: die specifische Durchlässigkeit eines Körpers ist um so grösser, je dicker der betreffende Körper ist.

Dieses Resultat ist vollständig in Einklang mit dem, was man an der in § 4 meiner ersten Mittheilung erwähnten Photographie einer Stanniolscala beobachten kann, und auch mit der Thatsache, dass sich mitunter auf photographischen Bildern der Schatten dünner Schichten, z. B. von dem zum Einwickeln der Platte verwendeten Papier verhältnissmässig stark bemerkbar macht.

5. Wenn zwei Platten aus verschiedenen Körpern gleich durchlässig sind, so braucht diese Gleichheit nicht mehr zu bestehen, wenn die Dicke der beiden Platten in demselben Verhältniss und sonst nichts verändert wird. Diese Thatsache lässt sich am einfachsten nachweisen mit Hülfe von zwei nebeneinander gelegten Scalen aus Platin bez. aus Aluminium. Ich benutzte dazu Platinfolie von 0,0026 mm und Aluminiumfolie von 0,0299 mm Dicke. Brachte ich die Doppelscala vor den Fluorescenzschirm oder vor eine photographische Platte und bestrahlte dieselben, so fand ich z. B. in einem Fall, dass eine einfache Platinschicht gleich durchlässig war, wie eine sechsfache Aluminiumschicht; dann war aber die Durchlässigkeit einer zweifachen Platinschicht nicht gleich der einer zwölffachen, sondern der einer sechzehnfachen Aluminiumschicht.

Bei Verwendung einer anderen Entladungsröhre erhielt ich 1 Platin = 8 Aluminium, bez. 8 Platin = 90 Aluminium. Aus diesen Versuchen folgt, dass das Verhältniss der Dicken von Platin und Aluminium gleicher Durchlässigkeit um so kleiner ist, je dicker die betreffenden Schichten sind.

6. Das Verhältniss der Dicken von zwei gleich durchlässigen Platten aus verschiedenem Material ist abhängig von der Dicke und dem Material desjenigen Körpers — z. B. der Glaswand des Entladungsapparates —, den die Strahlen zu durchlaufen haben, bevor sie die betreffenden Platten erreichen.

Um dieses — nach dem in § 4 und 5 Mitgetheilten nicht unerwartete — Resultat nachzuweisen, kann man eine Vorrichtung gebrauchen, die ich ein Platin-Aluminiumfenster nenne, und die auch, wie wir sehen werden, zu anderen Zwecken verwendbar ist. Dieselbe besteht aus einem auf einem dünnen Papierschirm aufgeklebten, rechteckigen (4,0 × 6,5 cm) Stück Platinfolie von 0,0026 mm Dicke, das mittels eines Durchschlages mit 15 auf drei Reihen vertheilten, runden Löchern von 0,7 cm Durchmesser versehen ist. Diese Fensterchen sind verdeckt mit genau passenden und sorgfältig übereinander geschichteten Scheibchen aus 0,0299 mm dicker Aluminiumfolie, und zwar so, dass in dem ersten Fensterchen ein, im zweiten zwei etc., schliesslich im fünfzehnten fünfzehn Scheibchen liegen. Bringt man diese Vorrichtung vor den Fluorescenzschirm, so erkennt man namentlich bei nicht zu harten Röhren (vgl. unten) sehr deutlich, wieviel Aluminiumblättchen gleich durchlässig sind, wie die Platinfolie. Diese Anzahl soll kurz die Fensternummer genannt werden.

Als Fensternummer erhielt ich in einem Fall bei *directer* Bestrahlung die Zahl 5; wurde dann eine 2 mm dicke Platte aus gewöhnlichem Natronglas vorgehalten, so ergab sich die Fensternummer 10; es war somit das Verhältniss der Dicken von Platin- und Aluminiumblechen gleicher Durchlässigkeit dadurch auf die Hälfte reducirt, dass ich statt der direct von dem Entladungsapparat kommenden Strahlen solche benutzte, die durch eine 2 mm dicke Glasplatte hindurchgegangen waren, q. d. e.

Auch der folgende Versuch verdient an dieser Stelle einer Erwähnung. Das Platin-Aluminiumfenster wurde auf ein Päck-

chen, das 12 photographische Films enthielt, gelegt und dann exponirt; nach dem Entwickeln zeigte das erste unter dem Fenster gelegene Blatt die Fensternummer 10, das zwölfte die Nummer 13 und die übrigen in richtiger Reihenfolge die Uebergänge von 10 zu 13.

7. Die in den §§ 4, 5 und 6 mitgetheilten Versuche beziehen sich auf die Veränderungen, welche die von einer Entladungsröhre ausgehenden *X*-Strahlen beim Durchgang durch verschiedene Körper erleiden. Es soll nun nachgewiesen werden, dass ein und derselbe Körper bei gleicher durchstrahlter Dicke verschieden durchlässig sein kann für Strahlen, die von verschiedenen Röhren emittirt werden.

In der folgenden Tabelle sind zu diesem Zweck die Werthe der Durchlässigkeit einer 2 mm dicken Aluminiumplatte für die in verschiedenen Röhren erzeugten Strahlen angegeben. Einige dieser Werthe sind der ersten Tabelle auf p. 25 entnommen.

Durchlässigkeit für senkrecht auffallende Strahlen	Röhre					
	1	2	3	4	2	5
einer 2 mm dicken Aluminiumplatte	0,0044	0,22	0,30	0,39	0,50	0,59

Die Entladungsröhren unterschieden sich nicht wesentlich durch ihre Construction oder durch die Dicke ihrer Glaswand, sondern hauptsächlich durch den Grad der Verdünnung ihres Gasinhaltes und das dadurch bedingte Entladungspotential; die Röhre 1 erfordert das kleinste, die Röhre 5 das grösste Entladungspotential, oder wie wir der Kürze halber sagen wollen: die Röhre 1 ist die weichste, die Röhre 5 die härteste. Derselbe Ruhmkorff — und zwar in directer Verbindung mit den Röhren — derselbe Unterbrecher und dieselbe primäre Stromstärke wurden in allen Fällen benutzt.

Aehnlich wie das Aluminium verhalten sich die vielen anderen von mir untersuchten Körper; alle sind für Strahlen einer härteren Röhre durchlässiger als für Strahlen einer weicheren Röhre.[1]) Diese Thatsache scheint mir einer besonderen Beachtung werth zu sein.

Auch das Verhältniss der Dicken von zwei gleich durch-

1) Ueber das Verhalten „nicht normaler" Röhren vgl. unten p. 31.

lässigen Platten verschiedener Körper stellt sich als abhängig von der Härte der benutzten Entladungsröhre heraus. Man erkennt das sofort mit dem Platin-Aluminiumfenster (§ 5); mit einer sehr weichen Röhre findet man z. B. die Fensternummer 2 und für sehr harte, sonst gleiche Röhren reicht die bis Nr. 15 gehende Scala gar nicht aus. Das heisst also, dass das Verhältniss der Dicken von Platin und Aluminium gleicher Durchlässigkeit um so kleiner ist, je härter die Röhren sind, aus denen die Strahlen kommen, oder — mit Rücksicht auf das oben mitgetheilte Resultat — je weniger absorbirbar die Strahlen sind.

Das verschiedene Verhalten der in verschieden harten Röhren erzeugten Strahlen macht sich selbstverständlich auch in den bekannten Schattenbildern von Händen etc. bemerkbar. Mit einer sehr weichen Röhre erhält man dunkle Bilder, in denen die Knochen wenig hervortreten; bei Anwendung einer härteren Röhre sind die Knochen sehr deutlich und in allen Details sichtbar, die Weichtheile dagegen schwach, und mit einer sehr harten Röhre erhält man auch von den Knochen nur schwache Schatten. Aus dem Gesagten geht hervor, dass die Wahl der zu benutzenden Röhre sich nach der Beschaffenheit des abzubildenden Gegenstandes richten muss.

8. Es bleibt noch übrig mitzutheilen, dass die Qualität der von einer und derselben Röhre gelieferten Strahlen von verschiedenen Umständen abhängig ist. Wie die Untersuchung mit dem Platin-Aluminiumfester lehrt, wird dieselbe beeinflusst: 1. Von der Art und Weise, wie der Deprez- oder Foucaultunterbrecher[1]) am Inductionsapparat wirkt, d. h. von dem Verlauf des primären Stromes. Hierher gehört die häufig zu beobachtende Erscheinung, dass einzelne von den rasch aufeinander folgenden Entladungen X-Strahlen erzeugen, die nicht nur besonders intensiv sind, sondern sich auch durch ihre Absorbirbarkeit von den anderen unterscheiden. 2. Durch eine Funkenstrecke, welche in den secundären Kreis vor den Entladungsapparat eingeschaltet wird. 3. Durch Einschaltung eines Teslatransformators. 4. Durch den Grad der Verdün-

1) Ein guter Deprezunterbrecher functionirt regelmässiger als ein Foucaultunterbrecher; der letztere nutzt jedoch den primären Strom besser aus.

ung des Entladungsapparates (wie schon erwähnt). 5. Durch erschiedene noch nicht genügend erkannte Vorgänge im Innern er Entladungsröhre. Einzelne dieser Factoren verdienen eine was mehr eingehende Besprechung.

Nehmen wir eine noch nicht gebrauchte und nicht evacuirte öhre und setzen dieselbe an die Quecksilberpumpe an, so erden wir nach dem nöthigen Pumpen und Erwärmen der öhre einen Verdünnungsgrad erreichen, bei welchem die ersten -Strahlen sich durch schwaches Leuchten des nahen Fluores- nzschirmes bemerkbar machen. Eine parallel zur Röhre schaltete Funkenstrecke liefert Funken von wenigen Milli- etern Länge, das Platin-Aluminiumfenster zeigt sehr niedrige ummern, die Strahlen sind sehr absorbirbar. Die Röhre ist ehr weich". Wenn nun eine Funkenstrecke vorgeschaltet, ler ein Teslatransformator eingeschaltet wird[1]), so entstehen tensivere und weniger absorbirbare Strahlen. So fand ich B. in einem Fall, dass durch Vergrösserung der vorgeschal- ten Funkenstrecke die Fensternummer allmählich von 2,5 if 10 heraufgebracht werden konnte.

(Diese Beobachtungen führten mich zu der Frage, ob cht auch bei noch höheren Drucken durch Anwendung eines eslatransformators *X*-Strahlen zu erhalten sind. Dies ist in er That der Fall: mit einer engen Röhre mit drahtförmigen lectroden konnte ich noch *X*-Strahlen erhalten, wenn der ruck der eingeschlossenen Luft 3,1 mm Quecksilber betrug. Vurde statt Luft Wasserstoff genommen, so durfte der Druck ch grösser sein. Den geringsten Druck, bei welchem in uft noch *X*-Strahlen erzeugt werden können, konnte ich nicht ststellen; derselbe liegt aber jedenfalls unter 0,0002 mm uecksilber, sodass das Druckgebiet, innerhalb dessen überhaupt -Strahlen entstehen können, schon jetzt ein sehr grosses ist.)

Weiteres Evacuiren der „sehr weichen" — direct mit dem nductorium verbundenen — Röhre hat zur Folge, dass die trahlung intensiver wird, und dass ein grösserer Bruchtheil

1) Dass eine vorgeschaltete Funkenstrecke ähnlich wie ein ein- eschalteter Teslatransformator wirkt, habe ich in der französischen Aus- abe meiner zweiten Mittheilung (Archives des sciences physiques etc. e Genève, 1896) erwähnen können; in der deutschen Ausgabe ist diese emerkung durch ein Versehen weggeblieben.

derselben durch die bestrahlten Körper hindurch geht: eine vor den Fluorescenzschirm gehaltene Hand ist durchlässiger als vorher, und es ergeben sich am Platin-Aluminiumfenster höhere Fensternummern. Gleichzeitig musste die parallel geschaltete Funkenstrecke vergrössert werden, um die Entladung durch die Röhre gehen zu lassen: die Röhre ist „härter" geworden. — Pumpt man die Röhre noch mehr aus, so wird sie so „hart", dass die Funkenstrecke über 20 cm lang gemacht werden muss, und nun sendet die Röhre Strahlen aus, für welche die Körper ungemein durchlässig sind: 4 cm dicke Eisenplatten, mit dem Fluorescenzschirm untersucht, erwiesen sich noch als durchlässig.

Das beschriebene Verhalten einer mit der Quecksilberpumpe und mit dem Inductorium direct verbundenen Röhre ist das normale; Abweichungen von dieser Regel, die durch die Entladungen selbst bewirkt werden, kommen häufig vor. Das Verhalten der Röhren ist überhaupt manchmal ein ganz unberechenbares.

Das Hartwerden einer Röhre dachten wir uns durch fortgesetztes Evacuiren mit der Pumpe erzeugt; dasselbe kann auch in anderer Weise geschehen. So wird eine von der Pumpe abgeschmolzene mittelharte Röhre auch von selbst — mit Rücksicht auf die Dauer ihrer Verwendbarkeit leider — fortwährend härter, wenn sie in richtiger Weise zum Erzeugen *X*-Strahlen verwendet wird, das heisst, wenn Entladungen, die das Platin nicht, oder nur schwach, zum Glühen bringen, durchgeschickt werden. Es findet eine allmähliche Selbstevacuirung statt.

Mit einer solchen sehr hart gewordenen Röhre habe ich von dem Doppellauf eines Jagdgewehres mit eingesteckten Patronen ein sehr schönes photographisches Schattenbild erhalten, in welchem alle Details der Patronen, die inneren Fehler der Damastläufe etc. sehr deutlich und scharf erkennbar sind. Der Abstand der Platinplatte der Entladungsröhre bis zur photographischen Platte betrug 15 cm, die Expositionsdauer 12 Minuten — verhältnissmässig lang infolge der geringeren photographischen Wirkung der wenig absorbirbaren Strahlen (vgl. unten). Der Deprezunterbrecher musste durch den Foucaultunterbrecher ersetzt werden. Es

würde von Interesse sein, Röhren zu construiren, welche gestatten, noch höhere Entladungspotentiale anzuwendeu, als bisher möglich ist.

Als Ursache des Hartwerdens einer von der Pumpe abgeschmolzenen Röhre wurde oben die Selbstevacuirung infolge von Entladungen angegeben; indessen ist dies nicht die einzige Ursache; es finden auch an den Electroden Veränderungen statt, die dasselbe bewirken. Worin dieselben bestehen, weiss ich nicht.

Eine zu hart gewordene Röhre kann weicher gemacht werden: durch Einlassen von Luft, manchmal auch durch Erwärmen der Röhre oder Umkehren der Stromrichtung und schliesslich durch sehr kräftige hindurchgeschickte Entladungen. Im letzten Fall hat aber die Röhre meistens andere Eigenschaften als die oben beschriebenen bekommen; so beansprucht sie z. B. manchmal ein sehr grosses Entladungspotential und liefert doch Strahlen von verhältnissmässig geringer Fensternummer und grosser Absorbirbarkeit. Auf das Verhalten dieser „nicht normalen" Röhren möchte ich nicht weiter eingehen. — Die von Hrn. Zehnder construirten Röhren mit regulirbarem Vacuum, welche ein Stückchen Lindenkohle enthalten, haben mir sehr gute Dienste geleistet.

Die in diesem Paragraphen mitgetheilten Beobachtungen und andere haben mich zu der Ansicht geführt, dass die Zusammensetzung der von einer mit Platinanode versehenen Entladungsröhre ausgesandten Strahlen wesentlich bedingt ist durch den zeitlichen Verlauf des Entladungsstromes. Der Verdünnungsgrad, die Härte, spielt nur deshalb eine Rolle, weil davon die Form der Entladung abhängig ist. Wenn man die für das Zustandekommen der *X*-Strahlen nöthige Entladungsform in irgend einer Weise herzustellen vermag, so können auch *X*-Strahlen erhalten werden, selbst bei relativ hohen Drucken.

Schliesslich ist es noch erwähnenswerth, dass die Qualität der von einer Röhre erzeugten Strahlen gar nicht oder nur wenig geändert wird durch beträchtliche Veränderungen der Stärke des primären Stromes; vorausgesetzt, dass der Unterbrecher in allen Fällen gleich functionirt. Dagegen ergiebt sich die Intensität der *X*-Strahlen innerhalb gewisser Grenzen

proportional der Stärke des primären Stromes, wie folgender Versuch zeigt. Die Entfernungen vom Entladungsapparat, in welchem die Fluorescenz des Baryumplatincyanürschirmes in einem speciellen Fall noch eben bemerkbar war, betrugen 18,1 m, 25,7 m und 37,5 m, wenn die Stärke des primären Stromes von 8 auf 16 und 32 Amp. vergrössert wurde. Die Quadrate jener Entfernungen stehen in nahezu demselben Verhältniss zu einander wie die entsprechenden Stromstärken.

9. Die in den fünf letzten Paragraphen aufgeführten Resultate ergaben sich unmittelbar aus den einzelnen mitgetheilten Versuchen. Ueberblickt man die Gesammtheit dieser Einzelresultate, so kommt man, zum Theil geleitet durch die Analogie, welche zwischen dem Verhalten der optischen und der *X*-Strahlen besteht, zu folgenden Vorstellungen:

a) Die von einem Entladungsapparate ausgehende Strahlung besteht aus einem Gemisch von Strahlen verschiedener Absorbirkeit und Intensität.

b) Die Zusammensetzung dieses Gemisches ist wesentlich von dem zeitlichen Verlauf des Entladungsstromes abhängig.

c) Die bei der Absorption von den Körpern bevorzugten Strahlen sind für die verschiedenen Körper verschieden.

d) Da die *X*-Strahlen durch die Kathodenstrahlen entstehen, und beide gemeinsame Eigenschaften haben — Fluorescenzerzeugung, photographische und electrische Wirkungen, eine Absorbirbarkeit, deren Grösse wesentlich durch die Dichte der durchstrahlten Medien bedingt ist etc. —, so liegt die Vermuthung nahe, dass beide Erscheinungen Vorgänge derselben Natur sind. Ohne mich zu dieser Ansicht bedingungslos bekennen zu wollen, möchte ich doch bemerken, dass die Resultate der letzten Paragraphen geeignet sind, eine Schwierigkeit, die sich jener Vermuthung bis jetzt entgegenstellte, zu heben. Diese Schwierigkeit besteht einmal in der grossen Verschiedenheit zwischen der Absorbirbarkeit der von Hrn. Lenard untersuchten Kathodenstrahlen und der der *X*-Strahlen, und zweitens darin, dass die Durchlässigkeit der Körper für jene Kathodenstrahlen nach einem anderen Gesetz von der Dichte der Körper abhängig ist als die Durchlässigkeit für die *X*-Strahlen.

Was zunächst den ersten Punkt anbetrifft, so ist zweierlei

zu erwägen. 1. Wir haben in § 7 gesehen, dass es *X*-Strahlen von sehr verschiedener Absorbirkeit giebt, und wissen durch die Untersuchungen von Hertz und Lenard, dass auch die verschiedenen Kathodenstrahlen sich durch ihre Absorbirbarkeit voneinander unterscheiden; wenn somit auch die auf p. 27 erwähnte „weichste Röhre" *X*-Strahlen lieferte, deren Absorbirbarkeit noch bei weitem nicht an die der von Hrn. Lenard untersuchten Kathodenstrahlen heranreicht, so giebt es doch ohne Zweifel *X*-Strahlen von noch grösserer und andererseits Kathodenstrahlen von noch kleinerer Absorbirbarkeit. Es erscheint deshalb wohl möglich, dass bei späteren Versuchen Strahlen gefunden werden, die, was ihre Absorbirbarkeit anbetrifft, den Uebergang von der einen Strahlenart zur anderen bilden. 2. Wir fanden in § 4, dass die specifische Durchlässigkeit eines Körpers desto kleiner ist, je dünner die durchstrahlte Platte ist. Hätten wir folglich zu unseren Versuchen so dünne Platten genommen wie Hr. Lenard, so würden wir für die Absorbirbarkeit der *X*-Strahlen Werthe gefunden haben, die den Lenard'schen näher gelegen wären.

Bezüglich des verschiedenen Einflusses der Dichte der Körper auf die Absorbirbarkeit der *X*-Strahlen und der Kathodenstrahlen ist zu sagen, dass dieser Unterschied auch um so kleiner gefunden wird, je stärker absorbirbare *X*-Strahlen zu dem Versuch gewählt werden (§ 7 und § 8) und je dünner die durchstrahlten Platten sind (§ 5). Folglich ist die Möglichkeit zuzugeben, dass dieser Unterschied in dem Verhalten der beiden Strahlenarten gleichzeitig mit dem zuerst genannten durch weitere Versuche zum Verschwinden gebracht werden kann.

Am nächsten stehen sich in ihrem Verhalten bei der Absorption die in sehr harten Röhren vorzugsweise vorhandenen Kathodenstrahlen und die in sehr weichen Röhren von der Platinplatte vorzugsweise ausgehenden *X*-Strahlen.

10. Ausser der Fluorescenzerregung üben die *X*-Strahlen bekanntermaassen noch photographische, electrische und andere Wirkungen aus, und es ist von Interesse zu wissen, inwieweit dieselben miteinander parallel gehen, wenn die Strahlenquelle geändert wird. Ich habe mich darauf beschränken müssen, die beiden zuerst genannten Wirkungen miteinander zu vergleichen.

Dazu eignet sich zunächst wieder das Platin-Aluminiumfenster. Ein Exemplar davon wurde auf eine eingehüllte photographische Platte gelegt, ein zweites vor den Fluorescenzschirm gebracht, und dann beide in gleichem Abstand von dem Entladungsapparat aufgestellt. Die *X*-Strahlen hatten bis zur empfindlichen Schicht der photographischen Platte bez. bis zum Baryumplatincyanür genau dieselben Medien zu durchlaufen. Während der Exposition beobachtete ich den Schirm und constatirte die Fensternummer; nach dem Entwickeln wurde auf der photographischen Platte ebenfalls die Fensternummer bestimmt, und dann wurden beide Nummern miteinander verglichen. Das Resultat solcher Versuche ist, dass bei Anwendung von weicheren Röhren (Fensternummer 4—7) kein Unterschied zu bemerken war; bei Anwendung von härteren Röhren schien es mir, als ob die Fensternummer auf der photographischen Platte ein wenig, aber höchstens eine Einheit, niedriger war als die mittels des Fluorescenzschirmes bestimmte. Indessen ist diese Beobachtung, wenn auch wiederholt bestätigt gefunden, doch nicht ganz einwurfsfrei, weil die Bestimmung der hohen Fensternummern am Fluorescenzschirm ziemlich unsicher ist.

Völlig sicher dagegen ist das folgende Ergebniss. Stellt man an dem in § 2 beschriebenen Photometer eine harte und eine weiche Röhre auf gleiche Helligkeit des Fluorescenzschirmes ein und bringt dann eine photographische Platte an die Stelle des Schirmes, so bemerkt man nach dem Entwickeln dieser Platte, dass die von der harten Röhre bestrahlte Plattenhälfte beträchtlich weniger geschwärzt ist als die andere. Die Bestrahlungen, die gleiche Intensität der Fluorescenz erzeugten, wirkten photographisch verschieden.

Bei der Beurtheilung dieses Resultates darf man nicht ausser Betracht lassen, dass weder der Fluorescenzschirm, noch die photographische Platte die auffallenden Strahlen vollständig ausnutzen; beide lassen noch viele Strahlen hindurch, die wieder Fluorescenz bez. photographische Wirkungen hervorrufen können. Das mitgetheilte Resultat gilt demnach zunächst nur für die gebräuchliche Dicke der empfindlichen photographischen Schicht und des Baryumplatincyanürbeleges.

Wie sehr durchlässig die empfindliche Schicht der photo-

graphischen Platte sogar für *X*-Strahlen von Röhren mittlerer Härte ist, beweist ein Versuch mit 96 aufeinander gelegten, in 25 cm Entfernung von der Strahlenquelle 5 Minuten lang exponirten und durch eine Bleiumhüllung gegen die Strahlung der Luft geschützten Films. Noch auf dem letzten derselben ist eine photographische Wirkung deutlich zu erkennen, während der erste kaum überexponirt ist. Durch diese und ähnliche Beobachtungen veranlasst, habe ich bei einigen Firmen für photographische Platten angefragt, ob es nicht möglich wäre, Platten herzustellen, die für die Photographie mit *X*-Strahlen geeigneter wären, als die gewöhnlichen. Die eingesandten Proben waren jedoch nicht brauchbar.

Ich hatte, wie schon auf p. 30 erwähnt, häufig Gelegenheit wahrzunehmen, dass sehr harte Röhren unter sonst gleichen Umständen eine längere Expositionsdauer beanspruchen als mittelharte; es ist dies verständlich, wenn man sich des in § 9 mitgetheilten Resultates erinnert, wonach alle untersuchten Körper für Strahlen, die von harten Röhren emittirt werden, durchlässiger sind, als für die von weichen Röhren ausgehenden. Dass mit sehr weichen Röhren wieder lang exponirt werden muss, lässt sich durch die geringere Intensität der von denselben ausgesandten Strahlen erklären.

Wenn die Intensität der Strahlen durch Vergrösserung der primären Stromstärke (vgl. p. 32) vermehrt wird, so wird die photographische Wirkung in demselben Maasse gesteigert wie die Intensität der Fluorescenz; und es dürfte in diesem und in jenem oben besprochenen Fall, wo die Intensität der Bestrahlung des Fluorescenzschirmes durch Veränderung des Abstandes des Schirmes von der Strahlenquelle geändert wird, die Helligkeit der Fluorescenz — wenigstens sehr nahezu — proportional der Intensität der Bestrahlung sein. Es ist aber nicht erlaubt, diese Regel allgemein anzuwenden.

11. Zum Schluss sei es mir gestattet, folgende Einzelheiten zu erwähnen.

Bei einer richtig construirten, nicht zu weichen Entladungsröhre kommen die *X*-Strahlen hauptsächlich von einer nur 1 bis 2 mm grossen Stelle der von den Kathodenstrahlen getroffenen Platinplatte; indessen ist das nicht der einzige Ausgangsort: die ganze Platte und ein Theil der Röhrenwand emittirt, wenn

auch in viel schwächerem Maasse, *X*-Strahlen. Von der Kathode gehen nämlich nach allen Richtungen Kathodenstrahlen aus; die Intensität derselben ist aber nur in der Nähe der Hohlspiegelaxe sehr bedeutend, und deshalb entstehen auf der Platinplatte da, wo diese Axe sie trifft, die intensivsten *X*-Strahlen. Wenn die Röhre sehr hart und das Platin dünn ist, so gehen auch von der Rückseite der Platinplatte sehr viel *X*-Strahlen aus, und zwar, wie die Lochcamera zeigt, wieder vorzugsweise von einer auf der Spiegelaxe liegenden Stelle.

Auch in diesen härtesten Röhren liess sich das Intensitätsmaximum der Kathodenstrahlen durch einen Magneten von der Platinplatte ablenken. Einige an weichen Röhren gemachte Erfahrungen veranlassten mich, die Frage nach der magnetischen Ablenkbarkeit der *X*-Strahlen mit verbesserten Hülfsmitteln nochmals in Angriff zu nehmen; ich hoffe bald über diese Versuche berichten zu können. —

Die in meiner ersten Mittheilung erwähnten Versuche über die Durchlässigkeit von Platten gleicher Dicke, die aus einem Krystall nach verschiedenen Richtungen geschnitten sind, habe ich fortgesetzt. Es kamen zur Untersuchung Platten von Kalkspath, Quarz, Turmalin, Beryll, Aragonit, Apathit und Baryt. Ein Einfluss der Richtung auf die Durchlässigkeit liess sich auch jetzt nicht erkennen. —

Die von Hrn. G. Brandes beobachtete Thatsache, dass die *X*-Strahlen in der Netzhaut des Auges einen Lichtreiz auslösen können, habe ich bestätigt gefunden. Auch in meinem Beobachtungsjournal steht eine Notiz aus dem Anfang des Monats November 1895, wonach ich in einem ganz verdunkelten Zimmer nahe an einer hölzernen Thür, auf deren Aussenseite eine Hittorf'sche Röhre befestigt war, eine schwache Lichterscheinung, die sich über das ganze Gesichtsfeld ausdehnte, wahrnahm, wenn Entladungen durch die Röhre geschickt wurden. Da ich diese Erscheinung nur einmal beobachtete, hielt ich sie für eine subjective, und dass ich sie nicht wiederholt sah, liegt daran, dass später statt der Hittorf'schen Röhre andere, weniger evacuirte und nicht mit Platinanode versehene Apparate zur Verwendung kamen. Die Hittorf'sche Röhre liefert wegen der hohen Verdünnung ihres Inhaltes Strahlen von geringer Absorbirbarkeit und wegen des Vor-

handenseins einer von den Kathodenstrahlen getroffenen Platinanode intensive Strahlen, was für das Zustandekommen der genannten Lichterscheinung günstig ist. Ich musste die Hittorf'schen Röhren durch andere ersetzen, weil alle nach sehr kurzer Zeit durchschlagen wurden.

Mit den jetzt in Gebrauch befindlichen, harten Röhren lässt sich der Brandes'sche Versuch leicht wiederholen. Vielleicht ist die Mittheilung von folgender Versuchsanordnung von einigem Interesse. Hält man möglichst dicht vor das offene oder geschlossene Auge einen verticalen, wenige Zehntelmillimeter breiten Metallspalt und bringt dann den durch ein schwarzes Tuch verhüllten Kopf nahe an den Entladungsapparat, so bemerkt man nach einiger Uebung einen schwachen, nicht gleichmässig hellen Lichtstreifen, der je nach der Stelle, wo sich der Spalt vor dem Auge befindet, eine andere Gestalt hat: gerade, gekrümmt oder kreisförmig. Durch langsames Bewegen des Spaltes in horizontaler Richtung kann man diese verschiedenen Formen allmählich ineinander übergehen lassen. Eine Erklärung dieser Erscheinung ist bald gefunden, wenn man daran denkt, dass der Augapfel geschnitten wird von einem lamellaren Bündel *X*-Strahlen, und wenn man annimmt, dass die *X*-Strahlen in der Netzhaut Fluorescenz erregen können. —

Seit dem Beginn meiner Arbeit über *X*-Strahlen habe ich mich wiederholt bemüht, Beugungserscheinungen dieser Strahlen zu erhalten; ich erhielt auch verschiedene Male mit engen Spalten etc. Erscheinungen, deren Aussehen wohl an Beugungsbilder erinnerte, aber wenn durch Veränderung der Versuchsbedingungen die Probe auf die Richtigkeit der Erklärung dieser Bilder durch Beugung gemacht wurde, so versagte sie jedesmal, und ich konnte häufig direct nachweisen, dass die Erscheinungen in ganz anderer Weise als durch Beugung zu Stande gekommen waren. Ich habe keinen Versuch zu verzeichnen, aus dem ich mit einer mir genügenden Sicherheit die Ueberzeugung von der Existenz einer Beugung der *X*-Strahlen gewinnen könnte.

Würzburg, Physik. Institut d. Univ., 10. März 1897.

4. *Ueber eine noch nicht untersuchte Strahlungsform an der Kathode inducirter Entladungen; von E. Goldstein.*

(Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin vom 29. Juli 1886.)

Das Kathodenlicht der Entladung des Inductoriums durch verdünnte Gase besteht aus mehreren verschieden gefärbten Schichten. In verdünnter Luft ist die der Kathode unmittelbar anliegende Schicht chamoisgelb gefärbt, die zweite erscheint blau und lichtschwach, die dritte violettblau und hellleuchtend. Die erste Schicht ist ungeachtet ihrer Helligkeit von der weitaus grössten Zahl von Autoren ganz ignorirt worden; die wenigen, die ihrer gedenken, gehen meist über die Constatirung ihrer Existenz nicht hinaus. Untersuchungen über ihre Eigenschaften liegen, von einem thermometrischen Experiment Hittorf's[1]) abgesehen, noch nicht vor. Die erste Schicht des Kathodenlichts erscheint bei Electroden und Gefässen der üblichen Formen nur in geringer Dicke, die bei schwachen Drähten bloss einige Millimeter erreicht; bei grossflächigen Kathoden ist sie viel weiter zu verfolgen, worauf hier aber nicht näher eingegangen werden soll; es wird genügen, zu erwähnen, dass an plattenförmigen Kathoden von etwa 2 bis $2^1/_2$ cm Durchmesser, wie sie im Folgenden vorausgesetzt werden, die erste Schicht bei steigender Evacuation bis auf etwa 2 cm von der Kathode zu verfolgen ist. Füllt die Kathode den Röhrenquerschnitt ganz oder nahezu aus, so hört die erste Schicht bei zunehmender Gasverdünnung auf, die ganze Fläche in gleichmässiger Helligkeit zu bedecken; sie wird an den Rändern erst lichtschwach, erlischt dann dort ganz und zieht sich immer mehr nach der Mitte der Fläche zurück.

In den Monatsberichten der Berliner Akademie für 1880 habe ich (p. 88) Entladungsgefässe beschrieben, in welchen (zum Studium des secundären negativen Lichts) zwischen den

1) Hittorf, Wied. Ann. **21.** p. 128. 1884.

beiden Electrodendrähten noch ein mit engen Poren versehenes Rohr eingeschaltet ist. In einem dieser Gefässe (Fig. 1) war das eingeschaltete Rohr *R* ein aus engmaschigem Drahtnetz gerollter Cylinder. Das Rohr ist am einen Ende auf ein beiderseits offenes Glasrohr *r* geschoben, am anderen Ende durch ein zugeschmolzenes Stückchen Glasrohr *r'* verschlossen. Die Enden der beiden Röhrchen *r* und *r'* sind einige Centimeter voneinander entfernt, lassen also die Poren eines entsprechend langen Stückes des Netzrohres frei und durchgängig.

Fig. 1.

Verbindet man in einem derartigen Apparate den Draht *a* mit dem positiven, die Netzröhre *R* selbst aber (mittels des Zuleitungsdrahtes *d*) mit dem negativen Pol des Inductoriums, so kann man nach den bisherigen Erfahrungen im Zweifel sein, ob auch an der Aussenseite der Netzkathode eine Lichterscheinung auftreten werde oder nicht. Eine Lichterscheinung in dem Aussenraum würde dem Hittorf'schen Satze entsprechen, dass das (in Luft) blaue Kathodenlicht sich ohne Rücksicht auf die Lage der Anode gleichmässig nach allen Richtungen ausbreitet. Andererseits aber ergiebt die Erfahrung, dass bei geringen Dichten solche Kathodentheile lichtlos bleiben, von denen aus der Weg zur Anode durch lange Strecken der zweiten Schicht des Kathodenlichts in verhältnissmässig engen Räumen geht. Im vorliegenden Falle könnte dies für die Aussenseite des Netzrohres gelten, von deren Elementen der Weg zur Anode durch die an der Innenfläche entwickelte zweite Schicht geht.

Jedenfalls aber kann man nach dem bisher Bekannten nur vor der Alternative stehen, ob der Raum um das Netzrohr von blauem Lichte erfüllt sein oder gänzlich lichtlos bleiben werde.

Ich war daher, als ich bei starker Gasverdünnung die gedachte Anordnung (*a* Anode, *R* Kathode) herstellte, sehr überrascht, die Netzkathode mit hellem goldgelbem Licht umgeben zu sehen, welches entlang der durchgängigen Strecke des Netzrohres den ganzen Raum von der Kathode bis zur Wand des 5 cm weiten Gefässes vollständig erfüllte. Blaues

Kathodenlicht war nur im *Innern* des Netzrohres sichtbar. Der Draht *d* war völlig lichtlos. Wegen der hohen Aehnlichkeit, welche die Farbe der gelben Lichtmasse mit der einer natriumgeschwängerten Bunsenflamme zeigt, kann man geneigt sein, die Erscheinung zunächst auf eine Verunreinigung zurückzuführen, indem man annimmt, dass von der Oberfläche der Kathode verdampfendes Chlornatrium die sonst blauen Kathodenstrahlen gelb gefärbt habe; aber das Spectrum des gelben Lichts zeigt keine Spur der Natriumlinien und ist offenbar ein Bandenspectrum des Stickstoffes. Auch mit dem Nachleuchten Geissler'scher Röhren, das für Luft, Sauerstoff und Stickstoff mit gelber Farbe stattfindet, hat die Erscheinung nichts zu thun. Das blosse Auge kann keine Nachdauer des gelben Lichts erkennen, und bei einer etwas geänderten Anordnung der Röhre, welche die Anwendung des Drehspiegels gestattet, liefert das gelbe Licht von einem dadurch erleuchteten schmalen Schlitz nur ein ebenso langes Band im Spiegel als das blaue Kathodenlicht.

Hingegen ergiebt die nähere Untersuchung eine Reihe von Aehnlichkeiten mit der vorerwähnten ersten Schicht des Kathodenlichts, dergestalt, dass eine Wesensgleichheit beider wahrscheinlich wird.

Da bald mehrfache Regelmässigkeiten ins Auge fielen, habe ich die Erscheinung des die Netzröhre umhüllenden gelben Lichts in einer ziemlich ausgedehnten Versuchsreihe verfolgt und erlaube mir in der vorliegenden Notiz einige Eigenschaften des Phänomens kurz zu skizziren. Auf Aehnlichkeiten mit der ersten Schicht des Kathodenlichts werde ich an den betreffenden Stellen aufmerksam machen.

Um das Phänomen womöglich unter einfacheren Verhältnissen als bei seinem ersten Entgegentreten zu verfolgen, wurde zunächst die allgemeine Bedingung für sein Auftreten gesucht. Es ergab sich, dass die Erscheinung des gelben Lichts ohne erkennbare Beimischung von blauem Kathodenlicht sich jedesmal darstellen lässt, *wenn die Kathode den Raum des Entladungsgefässes derart in zwei Theile trennt, dass der eine Theil die Anode enthält, und beide Theile nur durch enge Oeffnungen communiciren, welche die Substanz der Kathode selbst durchsetzen.* Für die weitere Untersuchung konnten daher meist durch-

bohrte, ebene Platten an Stelle der cylindrischen Netzkathode angewendet werden. Von den benutzten Anordnungen skizzire ich hier schematisch die zwei am häufigsten verwendeten. Fig. 2 zeigt eine Röhre, welche bei x tellerartig flachgedrückt ist und dort die aufgelegte, durchbohrte, planparallele Kathodenplatte K trägt. Die electrische Communication der letzteren mit dem Inductorium wird durch den dünnen Draht d bewirkt, der einerseits an einer Oese der Platte, andererseits an dem eingeschmolzenen Ringe b befestigt ist. Die Anode wird durch den Draht a gebildet.

In der Röhre (Fig. 3) ist die Kathodenplatte nicht lose aufgelegt, sondern sie bildet den Boden einer auf ein Glasrohr r fest aufgeschobenen Kapsel, während wieder ein Draht d die negative Electricität zuführt und a die Anode bildet.

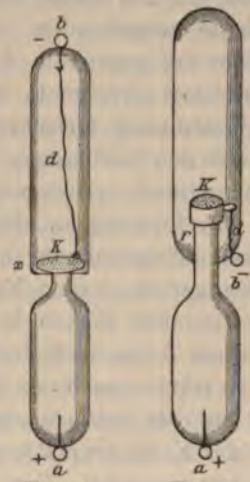


Fig. 2. Fig. 3.

Diejenige Fläche der Kathode, welche in solchen Gefässen der Anode zugekehrt ist, mag weiterhin ihre Vorderfläche oder Vorderseite, die von der Anode abgewendete Seite ihre Rückseite heissen. Die Durchbohrungen können, wo nichts anderes bemerkt, als cylindrische, zur Ebene der Platte senkrechte Bohrungen von etwa $^2/_3$ mm Durchmesser gedacht werden.

Die Vorderseite solcher Kathoden zeigt das gewohnte Kathodenlicht, dessen Hauptmasse die blauen Strahlen bilden. Die gelbe erste Schicht ist wieder nur schmal. An der Rückseite dagegen entwickelt sich das gelbe Licht in hohen Feuersäulen. Blaues Licht zeigt sich bei hinreichender Gasverdünnung an dieser Seite der Kathode gar nicht, der Zuleitungsdraht d ist völlig lichtlos, sodass also in dem an der Rückseite der Kathode gelegenen Röhrentheil das von der Kathodenplatte ausgesandte gelbe Licht die einzige Lichterscheinung bildet.

Mittels derartiger Anordnungen liessen sich nun folgende Eigenschaften des gelben Lichts feststellen.

Das gelbe Licht besteht aus regelmässigen Strahlen, welche geradlinige Ausbreitung haben. Von einer jeden Oeffnung der Kathode steigt ein gerades, helles, schwach divergentes gelbes Strahlenbündel auf. Die einzelnen hellen Bündel sind umhüllt von einem weit ausgebreiteten, sehr lichtschwachen, im allgemeinen mit den Bündeln gleich gefärbten Nebel. Für die vorliegende gedrängte Mittheilung lassen wir dieses Nebellicht weiterhin ausser Acht. In ihrer Richtung gegen die Kathode zeigen die gelben Strahlenbündel einen sehr auffallenden Unterschied von den blauen Kathodenstrahlen. Die von einer ebenen Kathode ausgehenden blauen Strahlen sind bei starker Gasverdünnung gegen die Axe der Kathodenplatte und gegeneinander stets divergent, und ihre Divergenz nimmt zu, indem die Evacuirung fortschreitet. Die Bündel des gelben Lichts, die aus den Oeffnungen einer ebenen Kathode hervorbrechen, dagegen sind convergent gegen die Axe der Kathodenplatte, und ihre Convergenz nimmt bei fortschreitender Evacuirung zu. Sie schneiden einander (bei Platten von etwa 2 cm Durchmesser) in weniger als 1 dcm Entfernung von der Kathode, und ihre Schnittpunkte rücken bei starker Gasverdünnung bis auf weniger als 3 cm nach der Kathode hin. Die Bündel convergiren um so stärker nach der Axe, je weiter ihre Ursprungsöffnungen von letzterer entfernt sind. Dabei ist vorausgesetzt, dass die Axe der Kathodenplatte zusammenfällt mit der Axe des Rohres, auf dem sie ruht. Die nahe der Axe entspringenden Bündel verlaufen nahezu senkrecht zur Platte.

Mindestens für kreiscylindrische Bohrungen und soweit sich ohne besondere Messungen beurtheilen lässt, gilt hinsichtlich der Richtung der gelben Strahlen folgendes: Die Axen der gelben Bündel sind stets so gerichtet, als wenn jede die nach rückwärts gezogene Verlängerung desjenigen blauen Strahles wäre, der an der Vorderseite der undurchbrochen gedachten Kathode da entspringen würde, wo sich der Mittelpunkt der Oeffnung befindet.

Das oben über die Richtung der gelben Bündel Gesagte ist hierin eingeschlossen. Da ferner die Richtung der an einer Kathodenfläche entspringenden blauen Strahlen ausserordentlich abhängt von der Krümmung dieser Fläche, so folgt, dass die aus den Oeffnungen der Rückseite aufsteigenden gelben

Strahlen in ihrer Richtung abhängig sein müssen von der Gestalt der *Vorder*fläche. Dies findet sich in der That bestätigt: bei constantem Verlauf der Rückseite variirt die Richtung der gelben Strahlen in einer nach der obigen Regel jedesmal vorauszusehenden Weise, wenn man der Vorderfläche verschiedene Krümmung giebt. Als die Kathode aus einer dicken Platte hergestellt wurde, welche an der Vorderseite sphärisch concav ausgeschliffen war, waren die Strahlen an der Vorderfläche convergent, die gelben Bündel der Rückseite aber *divergent.*

Bohrt man die Canäle nicht senkrecht zur Kathodenplatte, sondern schräg, so *ändert die Richtung der gelben Strahlen sich nicht;* dagegen wird ihre *Lichtintensität* mit wachsender Neigung der Canalaxen immer geringer, und sie werden unsichtbar, wenn die Projection der vorderen Canalöffnung auf die Rückseite keinen Theil der Oeffnung an letzterer mehr trifft.

Mit wachsender Gasverdünnung verlängern die gelben Strahlen sich stetig und bilden hohe Lichtgarben, deren Ausdehnung schliesslich anscheinend nur durch die Wände des Gefässes eine Grenze findet. Röhren von 45 cm Länge wurden von ihnen vollständig erfüllt.

Bei hohen Verdünnungen gehen nicht mehr von allen Oeffnungen der Rückseite Strahlenbündel aus, sondern die Strahlung beschränkt sich mehr und mehr auf die der Mitte der Platte nächsten Oeffnungen. Beobachtet man nun gleichzeitig die Vorderseite der Kathode, so sieht man, dass hier (wie Eingangs erwähnt) die erste Schicht des Kathodenlichts nicht mehr die ganze Fläche bedeckt; nur diejenigen Canäle aber senden an der Rückseite noch gelbe Strahlen aus, *deren vordere Oeffnungen noch von der ersten Schicht bedeckt sind.* — Bei einer Röhre wie Fig. 2 sendet der auf dem Glasteller unmittelbar aufliegende Rand der Kathodenplatte natürlich auch nach vorn keinerlei Licht aus; das Licht der vorderen Entladung geht nur aus von derjenigen Kreisfläche, oder (bei den eben erwähnten Verdünnungen) von einem Theile derjenigen Kreisfläche, die durch den Mantel des Glasrohrs begrenzt wird, auf welchem die Platte ruht. Hat die Platte auf dem unterstützenden Teller einigen Spielraum zu horizontaler Verschiebung, so kann man also verschiedene Theile der Platte zur vorderen Entladungsfläche machen; dann wechseln auch die

Canäle, von denen an der Rückseite die gelben Bündel ausgehen; aber stets sind es diejenigen Canäle, deren Oeffnungen vorn von der ersten Schicht bedeckt werden.

Die Farbe der Strahlen, die wir bis jetzt als „gelbe" bezeichnet haben, variirt mit der Natur des Gases, in welchem die Kathode sich befindet. Die Strahlen sind goldgelb auch in reinem Stickstoff, der aber bekanntlich die Lichterscheinungen in verdünnter Luft hauptsächlich bedingt; in Wasserstoff ist ihre Farbe rosa, gelblich-rosa in Sauerstoff, grünlich-grauweiss in Kohlensäure. Diese Farben sind sehr verschieden von denen, welche die Hauptmasse des Kathodenlichts, die dritte Schicht, bei diesen Gasen hat, nämlich beziehungsweise: violettblau (N), weisslich (H), grauweiss bis gelbweiss (O), himmelblau (CO_2). Dagegen sind die an der Rückseite der Kathode beobachteten Farben nur um leichte Nuancen verschieden von der Farbe, welche die *erste Schicht* des jeweilig untersuchten Gases der Beobachtung zeigt. Eine völlige Gleichheit der beobachteten Farbe ist auch bei völliger Identität der emittirten Farben nicht zu erwarten, da wir die erste Schicht ja stets durch das anders gefärbte Medium der zweiten Schicht betrachten.

Das Spectrum zeigte in allen untersuchten Fällen, dass die Strahlen von demselben Gase gebildet werden, welches auch das übrige Kathodenlicht erzeugt; aber zugleich hat das Spectrum der Strahlen stets gewisse charakteristische Differenzen, mindestens in der Helligkeitsvertheilung gegenüber dem Spectrum der übrigen Theile des Entladungslichts. Am weitesten geht die Differenz bei Sauerstoff. Der letztere besitzt, wie Schuster feststellte, ein Bandenspectrum und zwei Linienspectra, von denen das eine aus vier Linien, das andere aus einer grossen Anzahl von Linien besteht.[1]) Während nun die dritte Schicht des Kathodenlichts, also an der Vorderfläche dessen Hauptmasse, das Bandenspectrum darbietet, zeigen die Strahlen an der Rückseite der Kathode das *reine Vier-Linienspectrum.*

Das Vier-Linienspectrum wird aber auch von der ersten

1) Die Berechtigung, die beiden Linienspectra voneinander zu scheiden, beruht darauf, dass unter den Bedingungen, unter denen die Linien des einen heller werden, die des anderen bis zum Verschwinden erblassen und umgekehrt.

Schicht des Kathodenlichts geliefert. Auch in den übrigen erwähnten Gasen finden die spectralen Charaktere der an der Rückseite beobachteten Strahlen bei dem Lichte der ersten Schicht sich wieder.

Bis zur Ermittelung eines passenderen Namens mögen diese Strahlen, die wir nun nicht mehr nach ihrer, von Gas zu Gas wechselnden, Farbe benennen können, als „Canalstrahlen" bezeichnet werden.

Die Natur des Kathodenmetalls zeigt keinen erkennbaren Einfluss auf Farbe und Spectrum der Canalstrahlen. Ihr Anblick war der gleiche für Kathoden aus Platin, Aluminium, Kupfer, Stahl und Messing.

Die bisher bekannten Kathodenstrahlen erregen bei geringer Gasdichte bekanntlich sehr helle (grüne) Phosphorescenz der Glaswand. Den Canalstrahlen geht diese Fähigkeit fast vollständig ab. Es bedarf schon der Aufmerksamkeit, um das äusserst schwache grüne Leuchten der Glaswand, welches die hellsten Canalstrahlen hervorrufen, wahrzunehmen.

Die meisten Metalle unterliegen, wenn sie als Kathodenmaterial benutzt werden, einer Zerstiebung, infolge deren die umgebenden Glaswände sich bekanntlich mit Metall- oder Oxydspiegeln bedecken. Auch dies gilt aber nur für diejenige Fläche der Kathode, von welcher die bisher bekannten Kathodenstrahlen ausgehen; an der Rückseite der Kathode erfolgt, wenn nur Canalstrahlen von ihr ausgehen, keine Spur von Zerstiebung.

Haben die Canäle der Kathode (die aus einer ca. $^1/_2$ mm dicken Platte gebildet ist) einen Durchmesser von mehr als $^2/_3$ mm, so tritt bei mässiger Gasverdünnung auch an der Rückseite gewöhnliches Kathodenlicht auf. Je weiter die Verdünnung fortschreitet, desto lichtschwächer wird es indess, um zuletzt nur die Canalstrahlen übrig zu lassen. Je enger die Canäle sind, bei desto höherer Dichte treten die Canalstrahlen bereits rein auf. Ueberschreitet der Durchmesser der Canäle aber eine gewisse Grösse, so entwickeln sich auf der Rückseite der Kathode an den Oeffnungen ellipsoidische, grell leuchtende Lichtbüschel, bei deren Auftreten die Canalstrahlen theils objectiv in ihrer Entwickelung beeinträchtigt zu werden scheinen, theils für die Beobachtung überglänzt werden. Von diesen

ellipsoidischen Büscheln soll hier nicht näher gesprochen werden. Ihr Auftreten liess es indess anfangs unmöglich erscheinen, die Canalstrahlen in dicken Bündeln, wie sie für gewisse Versuche wünschenswerth waren, herzustellen.

Es zeigte sich aber, dass die Canäle desto grössere Durchmesser erhalten konnten, ohne die störenden Ellipsoidbüschel zu zeigen, je dicker die Kathodenplatte gewählt wurde. Anstatt dicke Platten zu nehmen, kann man auch auf die Oeffnungen dünner Platten an der Rückseite cylindrische Röhrchen aufsetzen.

Eine Kathode wie Fig. 4, bestehend aus einer dünnen Platte mit $3\,^1/_2$ mm weiter Durchbohrung, auf welche ein ebenso weites, 2 cm langes Metallröhrchen aufgelöthet ist, liefert ein Bündel Canalstrahlen, das schon beim Austritt $3\,^1/_2$ mm Dicke hat.

Solche einzelne dicke Bündel sind für die Untersuchung gewisser Eigenschaften vielfach geeigneter, als das Convolut zahlreicher dünner gegeneinander geneigter Strahlen, die aus den eng und dicht durchbohrten dünnen Platten entspringen. Ein fester Körper, ein Draht z. B. in die Bahn eines solchen dicken Bündels eingeschaltet, giebt einen ebenso deutlichen „Schatten" wie in einem Bündel divergenter blauer Kathodenstrahlen, indem hinter ihm, an der von der Kathode abgewandten Seite, ein strahlenleerer, geradlinig begrenzter Raum bleibt.

Fig. 4.

Zwei Bündel Canalstrahlen können einander durchkreuzen, ohne sich abzulenken oder zu einem einzigen Bündel zu vereinigen. Letzteres zeigt, dass die Canalstrahlen nicht von abgeschleuderten ponderabeln Theilchen gebildet werden.

Die Strahlen des gewöhnlichen, in Luft blauen Kathodenlichts werden bekanntlich durch den Magneten abgelenkt und deformirt; es bedarf nur eines so kleinen permanenten Magneten, dass man ihn mit der Hand noch sehr bequem frei dirigiren kann, um sehr bedeutende Ablenkungen und Formänderungen der blauen Strahlen hervorzurufen. An den Canalstrahlen konnte ich indess selbst mittels des grössten (von sechs Bunsen gespeisten) Electromagneten des hiesigen physikalischen Insti-

tuts nicht die geringste wahrnehmbare Richtungsänderung oder Deformation hervorbringen. Hier tritt wieder eine Beziehung zur ersten Schicht des Kathodenlichts auf. Ich setzte eine undurchbrochene Platte *K* als Kathode in ein Gefäss wie Fig. 5, das einen 6—7 cm langen Seitentubulus trägt, dessen Axe mit der Axe der Kathodenplatte zusammenfällt. Die Strahlen des blauen Kathodenlichts erfüllen dann bei hinreichender Evacuation die ganze Länge des Tubulus. Stellt man jetzt die Röhre so zwischen die Pole des Electromagneten, dass die Ebene der Kathode axial liegt, so werden die gesammten blauen Strahlen in eine Schicht von wenigen Millimetern Dicke nach der Kathode hin zusammengerollt, sodass der Tubulus von ihnen frei wird. Dann sieht man den letzteren aber erfüllt von den gelben Strahlen der ersten Schicht, deren Strahlen *der Magnet nicht abzulenken vermag*. Bei Anwendung von Wasserstoff zeigt der Tubulus während der Einwirkung des Magneten sich entsprechend von rosa Licht erfüllt.

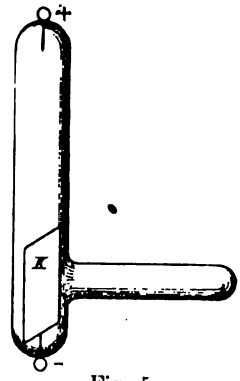


Fig. 5.

Auch der Deflexion sind die Canalstrahlen nicht unterworfen. Während die gewöhnlichen Kathodenstrahlen in der Nähe einer anderen Kathode eine starke Umknickung erleiden, gehen die Canalstrahlen *unabgelenkt* an einer zweiten Kathode (oder an Theilen der eigenen Kathode) vorüber.

Ich möchte an diese vorläufigen Mittheilungen ausführliche Erörterungen über das Wesen der Canalstrahlen noch nicht knüpfen, sondern mich auf einige kurze Bemerkungen beschränken.

Die Abhängigkeit der Canalstrahlen von der Gestalt der Vorderfläche und von der Lage der ersten Schicht an der Vorderfläche, endlich der Einfluss, den die Schiefbohrung der Canäle hat, machen es sehr wahrscheinlich, dass der Ursprung der Canalstrahlen an der *Vorderfläche* zu suchen ist. Die Aehnlichkeit in Farbe, Spectrum und im magnetischen Verhalten führt zu der Annahme einer Wesensgleichheit mit der ersten Schicht des Kathodenlichts.

Sehr nahe läge nun der Gedanke, die Canalstrahlen mit der ersten Schicht des Kathodenlichts in der Art zu identificiren, dass man die Canalstrahlen für solche Theile lediglich der ersten Schicht hält, die bei undurchbrochener Kathode sich nach vorn ausbreiten müssen, bei vorhandenen Durchbohrungen aber (unter irgend welchen repulsiven Einflüssen) nach rückwärts ausweichen. Doch kann ich bis jetzt noch nicht sämmtliche beobachtete Erscheinungen mit dieser letzten Annahme in Einklang bringen.

Für das Kathodenlicht im allgemeinen dürfen wir nach den beschriebenen Erscheinungen, namentlich mit Rücksicht auf den Versuch an der Röhre mit Seitentubulus, noch den Schluss formuliren, dass das gewöhnliche, sonst für ein einheitliches Strahlungssystem gehaltene Kathodenlicht aus (mindestens) zwei heterogenen Strahlungsformen besteht.

Berlin; 27. Juli 1886.

(Eingegangen 13. November 1897.)

5. *Ueber den Verlauf des Potentialgradienten in Geissler'schen Röhren;* von *W. P. Graham.*

(Berliner Inaugural-Dissertation, für die Annalen bearbeitet.)

§ 1.

Messungen über den Potentialgradienten in Geissler'schen Röhren, welche von einem constanten electrischen Strom durchflossen werden, wurden in umfangreicher Weise von Hittorf[1]) angestellt. Später wurden die Hittorf'schen Messungen für das negative Glimmlicht von Warburg[2]) für den Crookes'schen dunklen Raum von Schuster[3]), für den ungeschichteten leuchtenden positiven Theil der Strombahn von A. Herz[4]) ergänzt.

Ursprünglicher Zweck der vorliegenden Arbeit war es, die Hittorf'schen Messungen für den sogenannten dunklen Raum zu ergänzen. Dieser Raum ist wahrscheinlich keineswegs absolut dunkel, da er sich nach Varley[5]) photographiren lässt. *Ausserdem ist er nach den mitzutheilenden Versuchen kein einheitliches Ganzes in dem Sinne, dass der Potentialgradient in ihm sich überall gleich verhielte.*

Die Messungen wurden zuerst, wie von den anderen Beobachtern, mit Sonden angestellt, welche eine feste Lage in dem Rohr hatten. Dabei stellte sich heraus, dass der Gradient im dunklen Raume 1. von Stelle zu Stelle variirt und 2. an einer bestimmten Stelle sich ändert, wenn die Ausdehnung des positiven Lichtes Veränderungen erleidet, wie sie ohne Veränderung äusserer Umstände öfters spontan eintreten. Deshalb ging ich dazu über, den Gradienten im ganzen dunklen Raume mittels zweier beweglicher, in einem festen Abstand voneinander gehaltener Sonden durchzumessen. Diese Methode

1) W. Hittorf, Wied. Ann. **20.** p. 705. 1883.
2) E. Warburg, Wied. Ann. **31.** p. 545. 1887.
3) A. Schuster, Proc. Roy. Soc. **47.** p. 542. 1890.
4) A. Herz, Wied. Ann. **54.** p. 244. 1895.
5) C. F. Varley, Proc. Roy. Soc. **19.** p. 238. 1871.

führte naturgemäss zu einer Ausdehnung der Messungen durch das ganze Rohr; ich gelangte so zu einer, wie ich glaube, vollständigeren Darstellung des Verlaufs des Gradienten, als sie bisher erreicht ist. Demgemäss theile ich die Arbeit in drei Theile. Der erste Theil enthält die Beschreibung der Apparate, der zweite die Messungen mit festen Sonden, der dritte die Messungen mit beweglichen Sonden.

Erster Theil.

§ 2.

Eine Accumulatorenbatterie von 600 Elementen lieferte den Strom. Im Stromkreise befanden sich zwei Jodcadmiumwiderstände, ein Galvanometer zur Messung der Stromstärke und ein Telephon zur Beurtheilung der Stromstetigkeit.

§ 3.

Zur Messung der Potentialdifferenzen diente in den meisten Fällen ein Thomson'sches Quadrantelectrometer, welches nach Angaben von Hrn. Warburg mit Rücksicht auf bequeme Zugänglichkeit der Theile und möglichst vollkommene Isolation der Quadranten gebaut war. [1])

Zur Messung von Potentialunterschieden, die kleiner als etwa 500 Volt waren, wurden in bekannter Weise die zwei Punkte, deren Potentialunterschied zu messen war, jeder mit einem Quadrantenpaare, und die Nadel zuerst mit dem einen, dann mit dem anderen verbunden. Ist e das Mittel aus den zwei Ablenkungen, so ist, wenn v den Potentialunterschied bedeutet,

$$v = C\sqrt{e},$$

indem aus dem Mittelwerth e der Einfluss des Contactpotentials zwischen Quadrant und Nadel sich heraushebt. [2])

Um die grösstmögliche Empfindlichkeit zu erreichen, wurde durch Messingeinlagen der freie Raum der Büchsenquadranten verkleinert, sodass die Nadel nur den erforderlichen Raum hatte, um frei zu schweben. Dabei wurden die Enden des

1) Abbildung und Beschreibung des Electrometers ist in meiner Dissertation gegeben.

2) W. Hallwachs, Wied. Ann. **29.** p. 1. 1886.

Coconfadens dicht aneinander gebracht und eine sehr kleine Rolle, eingesetzt. So konnten durch dasselbe Instrument in der angegebenen Weise Potentialdifferenzen zwischen 0,1 und 500 Volt gemessen werden. [1])

§ 4.

Die Drucke wurden meist durch ein Manometer von 20 mm Schenkelweite gemessen. Bei der Anfertigung dieses Manometers zeigte es sich, dass das Auskochen des Quecksilbers eine wechselnde, unregelmässige Adhäsion desselben am Glase zur Folge hatte. Es wurde daher das Manometer von beiden Seiten leer gepumpt und dann der eine Schenkel oben zugeschmolzen.

Zur Ablesung diente ein vortreffliches, von Bamberg in Berlin construirtes Kathetometer, dessen Nonius das Hundertstel eines Millimeters direct angab. Da aber der Druck selten grösser als drei Millimeter war, wurde das Ocularmikrometer benutzt, welches eine sehr genaue Ablesung gestattete. Nach dem Verfahren von Röntgen [2]) wurde auf die Kuppen des Quecksilbermanometers eingestellt.

§ 5.

Die Messungen beziehen sich fast ausschliesslich auf Stickstoff, der auf die von Hittorf [3]) beschriebene Weise hergestellt wurde. Nascirendes Natrium, nach dem Verfahren von Warburg [4]) in das Rohr eingeführt, diente dazu, die letzten Spuren von Sauerstoff zu entfernen. Die Messungen mit Stickstoff wurden bei Drucken von etwa 0,50 bis etwa 2,5 mm ausgeführt. Es stellte sich heraus, dass der Potentialgradient im dunklen Raume sehr durch den Grad der Reinheit des Gases be-

1) Zur Messung von Potentialdifferenzen zwischen 500 und 1200 Volt wird der eine Quadrant durch eine zur Erde abgeleitete, quadrantenförmige Platte ersetzt. Von den zwei Punkten, deren Potentialdifferenz zu messen ist, wird der eine zur Erde abgeleitet, der andere mit der Nadel und den drei Quadranten verbunden. Die Ablenkung wird durch Hebung oder Senkung der Platte regulirt. Die Potentialdifferenzen ergeben sich der Quadrantwurzel aus der Ablenkung proportional.

2) W. C. Röntgen, Pogg. Ann. **148.** p. 586. 1873.

3) W. Hittorf, Wied. Ann. **20.** p. 725. 1883.

4) E. Warburg, Wied. Ann. **40.** p. 1. 1890.

einflusst war. In unreinem Gase hatte ferner die positive Lichtsäule eine andere Gestalt und Ausdehnung als in reinem, und ausserdem war sie fast nie ruhig — ein Verhalten, welches, wie in § 9 gezeigt wird, auf die Potentialmessungen sehr störend wirkte.

Auf die sehr zeitraubende Gewinnung von reinem Gase wurde aus den angegebenen Gründen viel Werth gelegt.

Zweiter Theil.

§ 6.

Die Anordnung der Apparate bei den ersten Versuchen ist in Fig. 1 dargestellt. Der Schliff *a* war mittels Quecksilber ohne Fett gedichtet. Durch den Barometerverschluss *b* konnte das Versuchsrohr vollständig von den übrigen Theilen des Apparates abgeschlossen werden. Das Versuchsrohr war mit einem Ansatz *g* versehen, welcher in ein mit halbprocentigem Natriumamalgam gefülltes Gefäss hineintauchte. Während der Entwickelung des Natriums wurde *e*, ein 1,5 mm dicker Aluminiumdraht, zur Kathode gemacht. Für die Glimmentladung bei den Messungen diente *e* als Anode, *f*, ein 2 mm starker Draht aus Platin, der 35 mm weit in das Rohr hineinragte, als Kathode. Das Rohr war mit vier Sonden versehen, von denen *h* und *i* gewöhnlich im positiven Lichte, *j* und *k* im dunklen Raume sich befanden.

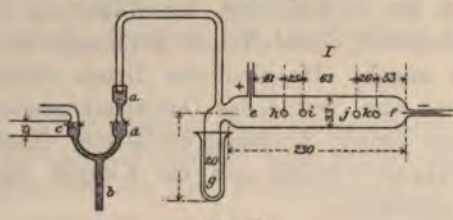


Fig. 1.

§ 7.

Die Potentialdifferenzen im dunklen Raume zwischen den Sonden *j* und *k* änderten sich, besonders bei kleineren Drucken, etwas mit der Zeit.

Tab. I giebt einige Zahlen, die die Grösse dieser Veränderung für verschiedene Drucke darstellen. Die Tabelle giebt nicht den Potentialgradienten an, sondern das totale, zwischen *j* und *k* gemessene Potentialgefälle.

Tabelle I.

d	i	v	
		anfangs	nach etwa 1 Stunde
0,37	0,825	3,42	5,41
0,64	0,720	9,37	10,28
0,69	0,645	5,99	7,23
0,71	0,750	8,61	8,54
0,75	1,375	8,83	8,51
0,83	1,030	5,34	5,05
0,97	1,240	10,60	10,56

Wahrscheinlich hängt diese Potentialveränderung mit einer Veränderung in der Lage des positiven Lichtes zusammen (§ 9), hervorgerufen durch kleine Druckänderungen, welche constatirt wurden und besonders bei kleinen Drucken auftraten.

§ 8.

Bei den Messungen im dunklen Raume, wo die Potentialunterschiede klein waren, ändert sich der Electrometerausschlag, einer Veränderung der Stromstärke entsprechend, nicht sofort, sondern nahm allmählich zu oder ab. Dieses Verhalten scheint von einer Schwierigkeit beim Uebergang der Electricität zur Sonde herzurühren. Da es möglich schien, dass ultraviolettes Licht den Uebergang der Electricität erleichtere, wurde das Entladungsrohr mittels einer Bogenlampe bestrahlt und Beobachtungen gemacht, um zu sehen, ob die Veränderung des Electrometerausschlages, die eine Veränderung der Stromstärke begleitete, in einer kürzeren Zeit erfolgen würde. Ein Einfluss der Bestrahlung konnte aber nicht bemerkt werden.

§ 9.

Zur richtigen Beurtheilung der im Folgenden mitgetheilten Ergebnisse über den Gradienten im dunklen Raume wird es gut sein, ein Hauptresultat der Messungen vorauszuschicken. Dieses besteht darin, dass der Gradient im dunklen Raume keineswegs constant ist, sondern vom positiven Lichte aus nach der Kathode hin abnimmt, sodass der Verlauf des Gradienten im allgemeinen durch Fig. 3 (p. 56) dargestellt wird. Misst

man daher den Gradienten zwischen festen Sonden und tritt alsdann, wie es häufig der Fall ist, ohne dass die äusseren Bedingungen, wie z. B. die electromotorische Kraft oder der Widerstand im Stromkreise, geändert werden, eine Aenderung in der Lage des positiven Lichtes ein, so ist dies von einer Aenderung des Gradienten begleitet. Tab. II giebt die Veränderung des Potentialgefälles, die eine allmähliche Ausdehnung des positiven Lichtes begleitete. Die Messungen wurden in Intervallen von etwa fünf Minuten nacheinander ausgeführt. In dieser wie in allen folgenden Tabellen bedeutet i die Stromstärke in Milliampère, v den Potentialgradienten in Volt pro Centimeter und d den Druck in Millimetern

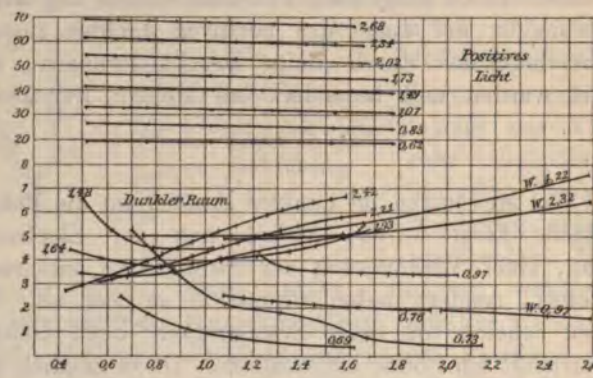


Fig. 2.

Quecksilber. v wurde zwischen den Sonden j und k der Fig. 1 gemessen. a ist der roh gemessene Abstand in Millimetern zwischen der Sonde j, Fig. 1, und dem Ende des positiven Lichtes. Auf Grund dieser Tabelle lässt sich vermuthen, was in der That der Fall ist, dass die Zunahme des Gradienten in der Nähe des positiven Lichtes nach der Anode hin eine sehr rasche ist.

Ein kaum merkbares Flackern des positiven Lichtes rief folgende Veränderungen des Electrometerausschlages hervor: 50, 53, 52, 55, 53, 55, 58, 55. Ein langsames Zurückweichen des positiven Lichtes verminderte die zwischen den Sonden j und k gemessene Potentialdifferenz in ungefähr 20 Minuten von 5,74 bis auf 2,53 Volt.

Das negative Glimmlicht war ohne Einfluss auf den Potentialgradienten. Beweise dafür werden bei der Besprechung der einzelnen Versuche im Folgenden gegeben werden.

Tabelle II.

$d = 0{,}37$.

i	v	a
0,83	3,42	17
0,83	3,47	
0,84	3,61	
0,82	5,41	14
0,81	6,65	
0,80	8,03	8

Aus dem Gesagten ersieht man, dass der eigentliche Potentialgradient im dunklen Raume an jedem Punkte ein anderer ist, und dass der angegebene Gradient nur den mittleren zwischen zwei festen Punkten gemessenen Gradienten darstellt. Ausser vom Drucke und von der Stromstärke hängt er von der relativen Lage der zwei Punkte im dunklen Raume ab.

§ 10.

Die Versuche der §§ 9—11 beziehen sich auf den Gradienten im dunklen Raume in der Nähe der Kathode, d. h. zwischen den Sonden *j* und *k*, Fig. 1, also möglichst weit entfernt vom positiven Lichte, wobei Längenänderungen des letzteren einen verhältnissmässig kleinen Einfluss haben. Gleichwohl muss man beachten, dass, wenn man den Einfluss der Stromstärke und des Druckes auf den Gradienten dort untersucht, es fraglich bleibt, inwieweit etwaige Veränderungen des Gradienten von der Veränderungen jener Bedingungen oder von der sie begleitenden Veränderung des positiven Lichtes herrühren. Es ist daher zweckmässig, etwas über die Art der Aenderung des positiven Lichtes mit dem Drucke und mit der Stromstärke an dieser Stelle zu sagen. Beim Drucke von etwa 2 mm war das positive Licht kurz und das negative Licht bedeckte nur das Ende der Kathode. Als der Druck vermindert wurde, dehnte sich das negative Licht längs der Kathode aus und gleichzeitig verlängerte sich das positive

Licht. Nachdem die Kathode ganz mit Glimmlicht bedeckt war, fing dieses an, sich im Rohre auszubreiten. Das positive Licht erreichte beim Drucke von 1,2 mm seine grösste Ausdehnung und zog sich dann wieder zurück, unabhängig vom Verhalten des negativen Glimmlichtes.

§ 11.

Die Ergebnisse der Messungen mit dem Rohre I sind in Fig. 2 dargestellt. In dieser Figur ist der Potentialgradient als Function der Stromstärke für verschiedene Drucke aufgetragen. Aus dieser Figur ist ersichtlich, dass die Abhängigkeit des Gradienten von der Stromstärke sehr verschieden ausfällt, je nach dem Drucke. Bei den höheren Drucken nimmt der Gradient mit zunehmender Stromstärke zu, bei den kleineren nimmt er beständig ab. Bei den mittleren Drucken nimmt der Gradient für kleinere Stromstärken ab, für grössere zu. Nach dem im § 10 Gesagten wird man diese Eigenthümlichkeiten wenigstens zum Theil dem Verhalten des positiven Lichtes zuschreiben müssen. Insbesondere wird das rasche Aufsteigen der Curven in Fig. 2 bei kleineren Stromstärken durch

Fig. 3.

Tabelle III.

$d = 0{,}73$.

i	v	Abstand der Sonde j vom positiven Lichte mm
1,54	1,95	5
1,33	3,28	4
1,14	3,56	2,5
1,11	3,95	2
0,83	7,12	1
0,74	8,39	0,5
0,68	9,53	0
0,60	12,43	— 0,5
0,56	14,31	— 1,0

das sehr nahe Herankommen des positiven Lichtes verursacht sein. Bei einer Versuchsreihe wurde die Stromstärke

so geändert, dass das positive Licht sich über die Sonde *j* hinausdehnte. Gleichzeitig zeigte der Potentialgradient die in Tab. III dargestellte Zunahme, die um so rascher vor sich ging, je näher das positive Licht herankam.

Die Abhängigkeit des Gradienten vom Druck, wie sie sich aus Fig. 2 ergiebt, ist sehr complicirt, da sie für jede Stromstärke eine andere ist. Bei kleineren Stromstärken nahm der Potentialgradient im allgemeinen zu bei abnehmendem Drucke, bei grösserem nahm er ab.

§ 12.

Um den Potentialgradienten im dunklen Raume in der Nähe der Kathode mit dem Gradienten im positiven Lichte zu vergleichen, wurde eine Reihe von Messungen bei verschiedenen Drucken zwischen den Sonden *h* und *i*, Fig. 1, gemacht. Die Resultate dieser Messungen stimmen im allgemeinen mit den Beobachtungen von Herz[1]) überein. Es zeigte sich, dass hier die Dauer der Entladung keinen am Electrometer merkbaren Einfluss auf den Potentialgradienten ausübte.

Herz hat die Beziehung zwischen Potentialgradienten und Stromstärke durch die Formel

$$v = v_0 - b(i - io)$$

ausgedrückt und hat die Grösse *b* für verschiedene Drucke und Röhrenweiten bestimmt. Er hat *b* positiv gefunden und nur wenig mit abnehmendem Drucke abnehmend. In meinen Versuchen zeigte sich der Werth von *b* klein, doch ziemlich stark mit abnehmendem Druck abnehmend, wie aus Tab. IV ersichtlich ist. Die Stromstärke ist in Milliampère ausgedrückt.

Tabelle IV.

d	*b*
2,68	2,82
2,34	2,53
2,01	2,11
1,73	1,68
1,49	1,55
1,07	1,26

1) A. Herz, Wied. Ann. **54**. p. 250. 1895.

Die Werthe von b sind etwas kleiner als die von Herz gefundenen.

Tab. V giebt eine Vergleichung des Potentialgradienten im positiven Lichte mit dem im dunklen Raume. v_1 bedeutet den Gradienten zwischen den Sonden h und i, v_2 zwischen j und k, Fig. 1.

Tabelle V.

i	$d=2{,}38$		$d=1{,}97$		$d=1{,}68$		$d=1{,}48$		$d=1{,}02$		$d=0{,}65$	
	v_1	v_2	v_1	v_2	v_1	v_2	v_1	v_2	v_1	v_2	v_1	v_2
0,54	61,4	3,08	53,9	3,41	47,4	4,09	41,7	6,52	32,2	—	19,7	—
0,75	60,6	3,97	53,2	3,40	46,8	—	41,1	4,44	31,8	—	19,4	1,77
1,01	59,8	4,98	52,6	3,73	46,4	3,90	40,7	4,44	31,4	—	19,2	0,99
1,27	59,2	5,84	52.1	4,39	46,0	4,10	40,3	—	31,0	4,00	18,99	0,69
1,53	58,7	6,51	51,7	4,89	45,6	4,78	40,0	—	30,8	3,58	19,0	0,33
1,65	58,5	6,63	51,5	5,30	45,3	5,52	—	—	—	2,08	—	—

Aus der Tabelle ersieht man, dass das Verhältniss zwischen dem Potentialgradienten im dunklen Raume und dem im positiven Lichte, je nach der Stromstärke und dem Drucke ziemlich verschieden ausfällt.

Um eine bessere Uebersicht zu gewinnen, ist der Potentialgradient im positiven Lichte zwischen den Sonden h und i als Function der Stromstärke für verschiedene Drucke in Fig. 2 dargestellt.

§ 13.

Die bisher besprochenen Messungen im dunklen Raume wurden in der Nähe der Kathode angestellt. Bei höherem Drucke war unter Umständen das positive Licht nur in der Form einer Lichthaut an der Anode sichtbar. Diese Art der Entladung wurde für sich besonders untersucht, und es stellte sich das interessante Resultat heraus, dass bei ihr der dunkle Raum in zwei Theile zerfiel, von denen der eine, der Anode benachbarte, in welchem die Sonden h und i lagen, abgesehen von der Dunkelheit, ganz das Verhalten der positiven Lichtsäule zeigte. Erstens war der Gradient zwischen den Sonden h und i gross — von 35 bis 40 Volt — und ferner phosphorescirte das Rohr dort so wie sonst an der positiven Lichtsäule. In dem zweiten Theile des dunklen Raumes war der Potentialgradient wie gewöhnlich klein, und Phosphorescenz

trat nicht auf. Die Grenze des phosphorescirenden Theiles des Rohres war nicht scharf, doch konnte man ungefähr sagen, wo die Phosphorescenz aufhörte. Zuweilen wurde Gelegenheit dargeboten, den Uebergang von einer Entladung mit langem positiven Lichte zu einer, wo nur eine Lichthaut an der Anode vorhanden war, zu beobachten. Zuweilen, wenn bei einer grösseren Stromstärke ein helles positives Licht sich zeigte und die Stromstärke bis zu einem gewissen Werth vermindert wurde, verblasste das Licht ziemlich schnell, bis schliesslich nichts mehr zu sehen war. Das positive Licht zog sich nicht nach der Anode zurück, sondern verschwand allmählich, indem es seine Lage behielt. Die Ursache eines solchen Ueberganges konnte nicht ermittelt werden. Er war von einer kleinen Zunahme des Galvanometerausschlages begleitet. Dies zeigt, dass der Widerstand der Entladung ohne positives Licht kleiner ist, als wenn letzterer auftritt. Häufiger als der oben beschriebene Fall kam eine Entwickelung des positiven Lichtes vor, wenn anfangs nur eine Lichthaut an der Anode sichtbar war. Zuweilen erscheint das Licht zuerst in der Nähe der Anode und dehnt sich allmählich aus. Der Fall kann auch eintreten, dass das positive Licht sich in seiner ganzen Länge gleichmässig entwickelt.

§ 14.

Mit Wasserstoff konnten wegen der Unstetigkeit des Stromes nur sehr dürftige Messungen gemacht werden. Die drei mit *w* bezeichneten Curven der Fig. 2 stellen die Ergebnisse der Messungen zwischen den Sonden *j* und *k*, Fig. 1, dar. Das Verhalten der Curven ist dasselbe wie bei Stickstoff. Man sieht, dass auch im dunklen Raume, wie bekanntlich im positiven Lichte, der Potentialgradient unter gleichen Umständen kleiner ist als bei Stickstoff. Es ist nicht überflüssig zu bemerken, dass unter gleichen Umständen der dunkle Raum im Wasserstoff länger ist als in Stickstoff, was nach § 9 dazu beigetragen haben kann, eine Verkleinerung des Gradienten hervorzubringen. In Wasserstoff konnte ein Strom mit derselben Batterie bis zu einem beträchtlich grösseren Druck durchgeleitet werden.

Das Galvanometer war am ruhigsten, wenn bei kleinen

Drucken deutliche Schichten vorhanden waren. Meistens kamen diese Schichten paarweise vor.

Bei Wasserstoff phosphorescirte das Glas, welches den dunklen Raum umgab. Die Phosphorescenz war am stärksten in der Nähe der positiven und negativen Lichter, war aber überall vorhanden, selbst in der Mitte eines dunklen Raumes von 80 mm Länge. Im allgemeinen scheint die Phosphorescenz stärker zu sein bei Wasserstoff als bei Stickstoff. [1])

§ 15.

Ein Hauptresultat der Messungen mit dem Rohre I war, dass der Potentialgradient in der Nähe des positiven Lichtes nach der Kathode zu abnimmt. Um diesen Punkt weiter zu untersuchen, wurde ein Rohr II, von der in Fig. 4 dargestellten Form genommen. Die vier Sonden *d*, *e*, *f*, *g* befanden sich gewöhnlich im dunklen Raume, *b* und *c* im positiven Lichte. Die Electroden waren Platinplatten von 20 mm Durchmesser, die an dicke Platindrähte angeschweisst waren. Die Kathode war besonders stark, damit sie möglichst wenig erhitzt würde. Die Electroden wurden von dieser Form und Grösse genommen, um zu erreichen, dass der Strom gleichförmig den ganzen Querschnitt des Rohres ausfüllte und die Sonden gleichmässig in die Strombahn hineinragten.

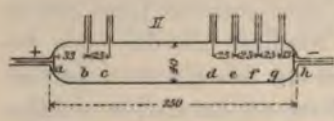


Fig. 4.

Um den stromlosen Raum zu verkleinern, wurde wie bei Herz [2]) das Natrium in einem besonderen Gefäss entwickelt, welches durch einen Barometerverschluss vom Rohre abgetrennt werden konnte. Die grösste Sorgfalt wurde angewandt, um Electroden und Rohr zu reinigen. Trotzdem war es äusserst schwierig, das positive Licht ganz ruhig zu machen. Ueberhaupt war es bei dieser Anordnung des Apparates viel schwieriger, reines Gas in das Rohr hineinzubringen, als wenn die Reinigung im Rohre selbst vor sich ging.

1) Nach Wiedemann tritt die Phosphorescenzwirkung der Kathodenstrahlen in Wasserstoff bei einer geringeren Verdünnung ein als in Luft. G. Wiedemann, Die Lehre von der Electricität 4. p. 420. 1885.

2) A. Herz, Wied. Ann. 54. p. 246. 1895.

Die Messungen wurden mit dem Condensator und Galvanometer ausgeführt, und das Rohr wurde in seiner ganzen Länge untersucht. Die Resultate für fünf verschiedene Drucke sind in Tab. VI enthalten. Aus dieser Tabelle ist ersichtlich: erstens, dass der Potentialgradient im positiven Lichte in der Nähe der Anode etwas höher als in den übrigen Theilen dieses Lichtes ist; zweitens, dass in den anderen Theilen des positiven Lichtes der Gradient fast gleichförmig ist; drittens, dass im dunklen Raume der Gradient gegen die negative Grenze dieses Raumes abnimmt; viertens, dass der Gradient in allen Theilen des dunklen Raumes mit abnehmendem Drucke abnimmt.

Beim Drucke von 0,53 mm erstreckten sich die Glimmstrahlen bis 15 mm vor der Sonde *f*, beim Drucke von 0,27 bis *e* und beim Drucke von 0,098 bis in die Mitte der Strecke *b*—*c*.

Bei allen diesen Versuchen verkürzte sich das positive Licht, wenn die Stromstärke zunahm. Deswegen zeigen die Gradienten zwischen *e* und *f* bei den höheren, zwischen *d* und *e* bei den kleineren Drucken eine so bedeutende Abnahme mit zunehmender Stromstärke.

In der Strecke *f*—*g*, die verhältnissmässig weit vom positiven Lichte entfernt war, ist der Gradient fast unabhängig von der Stromstärke.

Beim Drucke 0,098 der Tab. VI erstreckte sich das positive Licht nur wenig über die Sonde *b*, und die Grenze des Crookes'schen dunklen Raumes war fast an der Sonde *g*. Man sieht, dass bei diesem Drucke der Potentialgradient seinen kleinsten Werth in der Strecke *d*—*e* erreicht und dann nach der Kathode etwas zunimmt. Beim Drucke 0,27 nimmt der Potentialgradient von *e*—*f* nach *f*—*g* hin ein wenig zu. Eine bedeutende Zunahme des Potentialgradienten findet, wie weiter unten gezeigt wird, erst an der Grenze des Crookes'schen dunklen Raumes statt. Die Strecke *f*—*g* war bei allen Versuchen mit Glimmlicht erfüllt. Der Potentialgradient war aber bei allen ausser den letzten zwei Versuchsreihen in dieser Strecke kleiner als im dunklen Raume. Das Vorhandensein des negativen Glimmlichtes entspricht also keinem grossen Potentialgradienten. Diese Thatsache verliert ihre Auffälligkeit, wenn man bedenkt, dass die blauen Strahlen

Tabelle VI.

Grenze des + Lichtes	d	i	v zwischen						$g-h$
			$a-b$	$b-c$	$c-d$	$d-e$	$e-f$	$f-g$	
4 mm vor f		0,531	37,1	33,1	30,8	31,2	25,6	1,35	259,6
10 über e		0,729						1,35	
8 „ e		0,938						1,31	
6 „ e		1,178						1,34	
5 „ e	1,08	1,365	35,7	30,8	30,0	29,4	18,4	1,34	311,4
4 „ e		1,542						1,38	
4 „ e		1,772						1,38	
3 „ e		1,980						1,38	
3 „ e		2,209	33,7	29,38	29,7	28,9	13,5	1,44	381,3
2 mm über e		0,534	26,9	24,9	21,6	20,0	12,2	0,71	280,8
0 „ e		0,750					7,08	0,71	
1 vor e		0,950					5,32	0,77	
1,5 „ e		1,165					4,32	0,82	
3 „ e	0,72	1,393	27,0	23,1	21,1	20,0	3,47	0,88	379,9
4 „ e		1,602					2,30	1,02	
10 „ e		1,785					1,48	1,03	
8 über d		1,996					1,00	0,94	
		2,187	26,7	22,0	20,8	11,5	0,94	0,93	534,8
2 mm vor e		0,558	23,4	20,2	18,65	19,4	3,41	0,38	343,9
4 „ e		0,762					1,84	0,47	
10 „ e		0,940					1,24	0,48	
8 über d		1,153					0,79	0,45	
5 „ d	0,53	1,368	21,6	19,0	17,9	7,5	0,65	0,45	475,3
1 „ d		1,565					0,57	0,45	
3 vor d		1,776					0,58	0,43	
10 „ d		1,985					0,57	0,43	
10 „ d		2,192	21,9	17,7	17,4	0,77	0,52	0,35	608,7
30 mm vor d		0,526	15,9	13,0	9,05	0,28	0,13	0,17	518,3
40 „ d	0,27	0,740				0,22	0,14	0,16	
50 „ d		0,924				0,23	0,16	0,16	
30 über c		1,062	15,5	12,4	4,3	0,17	0,11	0,13	750,6
5 mm vor b	0,098	0,375	8,7	7,23	0,2	0,02	0,12	1,28	823,5

weiter nach der Kathode hin ihren Ursprung haben und nach den Versuchen von Hertz[1]) sich von den Stromlinien ganz unabhängig ausbreiten.

1) H. Hertz, Wied. Ann. **19.** p. 782. 1883.

§ 16.

Um den durch Zerstäubung der Platinkathode in deren Nähe auf das Rohr sich bildenden Platinniederschlag zu vermeiden, stellte ich noch Versuche mit einem Rohre III an, dessen Electroden Aluminiumplatten von 2 mm Dicke und 20 mm Durchmesser waren und dessen Dimensionen aus Fig. 5 zu ersehen sind. In diesem Rohr war der dunkle Raum länger als in dem früher benutzten — gewöhnlich 6—7 cm — aber ein constanter Strom war viel schwieriger herzustellen. Es gelang überhaupt nicht, die positive Lichtsäule lange Zeit ruhig zu halten. Alle Sonden wurden angegriffen und braun gefärbt.

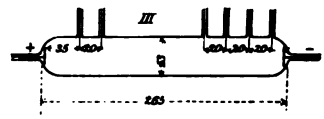


Fig. 5.

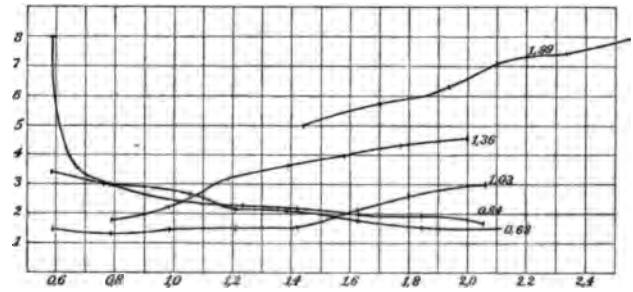


Fig. 6.

Auf der Kathode bildete sich ein Streifen [1]) von Platin, gerade gegenüber und parallel mit der letzten Sonde.

Für dieses Rohr stellt Tab. VII die Resultate der Messungen dar. Der Gradient im dunklen Raume ist im allgemeinen höher als in den anderen zwei Röhren, zeigt aber dasselbe Verhalten in Bezug auf Stromstärke und Druck. Die Curven in Fig. 6 stellen die Abhängigkeit des Gradienten von der Stromstärke für verschiedene Drucke dar. In diesem Rohre blieb die Kathode ganz mit Glimmlicht bedeckt bis zu einem höheren Druck als in dem Rohre II. In den Figg. 2 und 6 geben die den einzelnen Curven beigesetzten Zahlen den Druck in Millimetern Quecksilber an.

1) Vgl. W. Hittorf, Wied. Ann. 20. p. 129. 1883.

Tabelle VII.

Grenze des + Lichtes	d	i	v zwischen						$g-h$
			$a-b$	$b-c$	$c-d$	$d-e$	$e-f$	$f-g$	
		1,438	45,13	57,6	37,3	44,3	5,00	3,92	270,8
		1,699					5,78	4,14	
keine scharfe		1,938					6,23	5,08	
Grenze	1,90	2,095					7,03	4,93	
		2,324					7,35	4,81	
		2,532	43,4	50,6	35,1	39,7	7,89	4,70	274,1
2 mm vor e		2,001					4,6	7,17	
		1,772					4,33	6,72	
		1,579					3,95	4,79	
	1,36	1,396					3,62	3,70	
		1,188	35,2	40,9	29,6	40,9	3,20	3,56	292,5
		0,990					2,14	2,66	
8 mm vor e		0,792					1,83	2,67	
		2,052	31,7	39,1	24,1	27,58	2,98	5,08	394,00
		1,800					2,62	5,17	
		1,623					2,10	5,52	
9 mm über d		1,414					1,52	5,08	
Blieb fast un-	1,03	1,206	32,9	41,3	24,3	33,01	1,45	4,39	362,20
verändert		0,987					1,41	4,08	
		0,788					1,33	3,94	
		0,586	31,9	46,6	25,5	36,77	1,42	3,81	356,88
6 mm über d		2,071	25,1	25,4	17,9	19,12	1,67	3,56	498,55
		1,844					1,85	4,05	
		1,623					1,98	4,21	
		1,419					2,21	4,28	
8 mm über d	0,84	1,223	29,2	28,9	19,1	21,59	2,27	3,35	461,21
		1,008					2,52	2,48	
		0,789					3,01	2,22	
2 mm vor e		0,588	28.2	31,2	19,5	22,83	8,01	2,65	380,08
		2,123	20,1	14,9	12,7	4,18	1,50	2,28	510,89
		1,841					1,65	2,52	
		1,628					1,83	2,84	
		1,391	22,4	15,3	13,2	8,56	2,11	2,99	463,99
	0,68	1,205					2,19	3,39	
		1,023					2,74	3,55	
		0,778					3,04	3,77	
		0,580	—	—	13,0	18,39	3,46	4,84	402,29

Wenn nach Beendigung der Versuche die Luft in das Rohr hineingelassen wurde, zeigte nur der Rand der Kathode die bekannte Bildung der Thonerde [1]). Der innere Theil der Platte blieb ganz ungeändert. Während der Versuche gingen die an Aluminiumkathoden sich bildenden kleinen Funken am meisten vom Rande der Kathode aus. Der innere Theil der Kathode scheint daher einer nur geringen Stromdichtigkeit zu entsprechen. [2])

Dritter Theil.

§ 17.

Durch die bisher beschriebenen Versuche wurde die Veränderlichkeit des Gradienten im dunklen Raume festgestellt. Es schien daher wünschenswerth, die Veränderung des Gradienten in der ganzen Länge des Rohres auf eine vollständigere Weise zu untersuchen, als es bisher geschehen ist. Als eine bequeme Methode für solch eine Untersuchung bot sich eine Modification des Verfahrens von Wood [3]) bei seinen bolometrischen Messungen der Temperatur im Entladungsrohr.

Fig. 7.

Ein Rohr, Fig. 7, war mit einem Ansatz *d* versehen, durch welches ein enges Glasrohr *c* sich frei bewegen konnte. Das Rohr *c* enthielt zwei mit Seide und Paraffin isolirte Kupferdrähte, die oben mit zwei voneinander um etwa 2 mm getrennten Platinsonden in Verbindung gebracht waren. Der Ansatz *d* tauchte in ein mit Quecksilber gefülltes Gefäss *e* und das Rohr *c* war unten umgebogen, sodass sein Ende aus dem Quecksilber herausragte. Durch dieses herausragende Ende konnten die Sonden auf und ab bewegt und ihnen jede beliebige Stelle im Versuchsrohr gegeben werden. Das Hauptrohr war in der Mitte mit einem Schliff versehen, sodass die obere Hälfte abgenommen und die Sonden genau senkrecht zur Axe gestellt werden

1) W. Hittorf, Pogg. Ann. **136.** p. 23. 1869; E. Warburg, Wied. Ann. **31.** p. 577. 1887.

2) Vgl. G. Wiedemann, Die Lehre von der Electricität p. 543.

3) R. W. Wood, Wied. Ann. **59.** p. 238. 1896.

konnten. Beim Evacuiren stieg das Quecksilber in dem Ansatz d und bildete einen vollkommen luftdichten Verschluss, ohne dass dadurch die Beweglichkeit der Sonden vermindert wurde.

Da die Potentialunterschiede sehr klein waren, wurden die Messungen mittels des Electrometers ausgeführt. Grosse Sorgfalt wurde angewandt, um zu erreichen, dass die Isolation gut war, insbesondere wurde das von Warburg [1]) angegebene Prüfungsmittel angewandt.

§ 18.

Ist Δx der Abstand der Sonden, ΔV ihre Potentialdifferenz, so geben die Versuche den Werth $\Delta V/\Delta x$, wofür näherungsweise dV/dx gesetzt werden kann. Daraus ergiebt sich die Dichte der freien Electricität

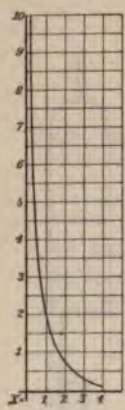


Fig. 16.

$$(1) \qquad k = \frac{dX}{dx} \cdot \frac{1}{4\pi},$$

wo $X = -\partial V/\partial x$. Die Ladung eines Raumtheils zwischen zwei Querschnitten 1 und 2 ist

$$(2) \qquad E = \frac{1}{4\pi}(X_2 - X_1)\,Q,$$

wo Q den Querschnitt des Rohres bedeutet und die Richtung von 1 nach 2 den zunehmenden x entspricht.

§ 19.

Die untersuchten Entladungen lassen sich in vier verschiedene Klassen eintheilen, die durch Aenderung des Druckes continuirlich ineinander übergehen. Beim höchsten Drucke, der einen Durchgang des Stromes gestattete, waren die Lichterscheinungen auf die zwei Electrodenoberflächen beschränkt. Wurde der Druck vermindert, so entwickelte sich die ungeschichtete positive Lichtsäule, die zwei verschiedene Gestalten zeigte, je nachdem das Gas rein oder mit Spuren von Luft gemischt war. Bei weiterer Verminderung des Druckes trat die geschichtete Entladung ein, und bei noch grösseren Verdünnungen war das positive Licht wieder auf die Anode beschränkt, das ganze Rohr aber mit negativem Glimmlichte erfüllt.

1) E. Warburg, Wied. Ann. **31.** p. 554. 1887.

§ 20.

Bei höheren Drucken, bei welchen die Lichterscheinungen auf die Electroden beschränkt waren, zeigte die Curve für dV/dx unter verschiedenen Umständen zwei verschiedene Gestalten. Die eine entsprach der Curve, wo eine positive un-

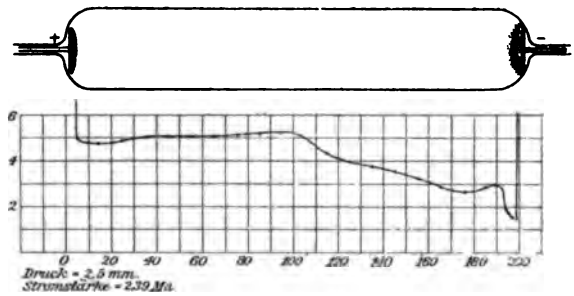


Fig. 8.

geschichtete Lichtsäule in reinem Gase vorhanden war, fast vollkommen. Eine typische Curve stellt Fig. 8 dar. Hier,

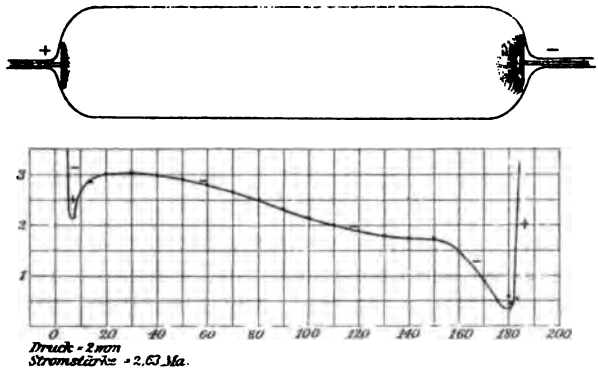


Fig. 9.

wie überall, bedeuten die den Abscissen beigesetzten Zahlen Millimeter, die den Ordinaten beigesetzten Volt. Die Ordinaten geben die Potentialdifferenzen in Volt zwischen den 2 mm voneinander entfernten Sonden. Die Gradienten in Volt pro Centimeter ergeben sich also durch Multiplication der Ordinaten mit 5. Jede Ordinate bezieht sich auf den Theil des Entladungsrohres, welcher in der Figur von ihrer Verlänge-

rung getroffen wird. In jeder Figur giebt die Abscissenaxe einen Maassstab, um die Dimensionen des Rohres zu finden. Die Schraffirung soll eine ungefähre Vorstellung von der Lage und Intensität der Lichterscheinungen geben. Jeder Figur ist die Stromstärke in Milliampère beigefügt worden. Die zweite Curve, die in Fig. 9 gegeben ist, zeigt, dass nach der Formel (2) § 18 in fast der ganzen Strecke zwischen der Anode und der Grenze des Crookes'schen dunklen Raumes eine negative Ladung vorhanden ist. Unmittelbar vor der Anode zeigt die Curve ein Minimum.

§ 21.

Bei den Entladungen mit einer ungeschichteten positiven Lichtsäule war, wie schon bemerkt, die Form dieses Lichtes

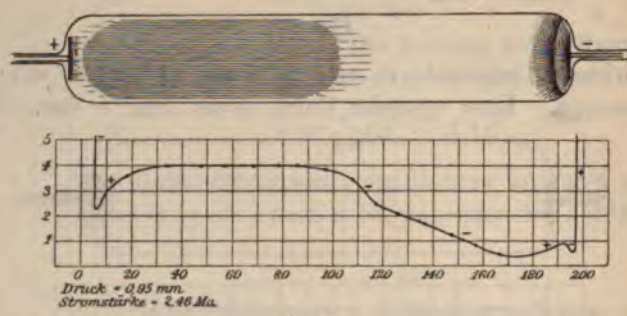


Fig. 10.

verschieden, je nachdem das Gas rein oder unrein war. Im ersten Falle war die Erscheinung die, welche in Fig. 10 dargestellt wird. Das Licht war eine gleichförmig leuchtende, fast den ganzen Querschnitt des Rohres ausfüllende Säule, gegen die Kathode etwas abgerundet und ziemlich scharf begrenzt und von der Anode durch eine schmale, etwas dunkle Stelle getrennt. An der Anode selbst war eine hell leuchtende Lichthaut vorhanden. Die Curve für dV/dx zeigt, dass bei dieser Art der Entladung electrische Kraft und Arbeit im positiven Lichte beträchtliche Werthe besitzen, und dass diese an der negativen Grenze nach der Kathode hin schnell abnehmen. Der kleine dunkle Raum vor der Anode entspricht einem Minimalwerth der electrischen Kraft. Die Lichthaut

an der Anode besitzt eine negative Ladung. Im grösseren Theile des positiven Lichtes ist keine electrische Ladung vorhanden, doch befindet sich zwischen der Anode und der Grenze des Crookes'schen dunklen Raumes ein Ueberschuss negativer Electricität.

Bei unreinem Gase zeigte das positive Licht ungefähr die in Fig. 11 dargestellte Form. Die entsprechende Curve für

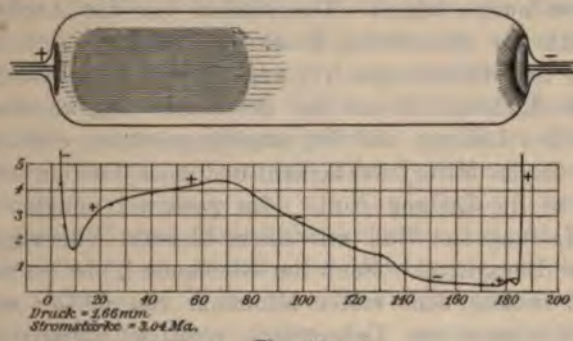


Fig. 11.

dV/dx zeigt, dass ein wesentlicher Unterschied zwischen dieser und der eben besprochenen Entladungsart darin besteht, dass bei unreinem Gase eine beträchtliche positive Ladung im positiven Lichte vorhanden ist.

§ 22.

Eine für die geschichtete Entladung charakteristische Curve stellt Fig. 12 dar. Aus der Figur ersieht man, dass die elec-

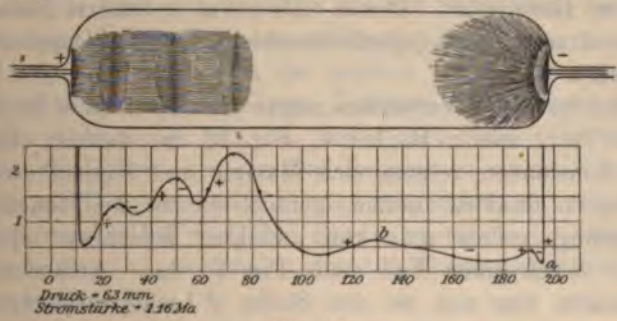


Fig. 12.

trische Kraft in der Mitte jeder hellen Schicht ein Maximum und in der Mitte jedes dunklen Zwischenraumes ein Minimum

erreicht. Im langen dunklen Raume zwischen positivem Lichte und Crookes'schem dunklen Raume ist die Kraft klein und fast constant. Ihren kleinsten Werth erreicht sie bei a, in der blauweissen Grenzschicht des Crookes'schen dunklen Raumes. Vom Maximum und Minimum an der Grenzschicht abgesehen, wird die Strecke, wo die blauen Strahlen des Glimmlichtes sich befinden, durch keine Besonderheiten im Verlaufe der Curve ausgezeichnet. Unmittelbar vor der Anode steigt der Werth der electrischen Kraft sehr rasch.

Aus den Gleichungen (1) und (2) des § 18 ersieht man, dass jede Lichtschicht auf der der Anode zugewandten Seite eine positive Ladung, auf der entgegengesetzten eine negative besitzt. In der Mitte jeder Schicht und jedes dunklen Zwischenraumes ist die Ladung Null. Im positiven dunklen Raume ist die Ladung fast Null mit einem kleinen Ueberwiegen von negativer Electricität. Nach der Gleichung (2) ist im positiven Lichte zwischen dem ersten Minimum von dV/dx und dem letzten Maximum ein Ueberschuss positiver Electricität vorhanden, im ganzen positiven Lichte aber, von der Grenze der Anodenoberfläche gerechnet, ein Ueberschuss negativer Electricität. An der äusseren Grenze des positiven Lichtes nach der Kathode ist eine beträchtliche negative Ladung vorhanden. Im positiven Theile der Entladung also, zwischen der Anodenoberfläche und der Grenze des Crookes'schen dunklen Raumes befindet sich ein Ueberschuss negativer Electricität. Nach der Gleichung (2) besitzt jede Lichtschicht einen Ueberschuss positiver Electricität. Durch eine etwas erweiterte Bedeutung des Ausdruckes kann jede Lichtschicht als eine Doppelschicht angesehen werden.

Bei fast allen Versuchen zeigte sich ein kleines Maximum von dV/dx, wie z. B. bei b, Fig. 12 im dunklen Raume; unter Umständen zeigten sich Maxima und Minima des Gradienten im dunklen Raume, gerade wie in hell leuchtender Schichtung, sodass man von „dunklen Schichten" sprechen kann. Solch einen Fall stellt Fig. 13 dar. Ausser an den Electroden war nur an der Stelle d Licht vorhanden und selbst hier war es äusserst schwach. Trotzdem deuten die Aenderungen des Potentialgradienten auf das Vorhandensein von fünf Schichten. Die Ansicht, dass nicht leuchtende

Schichten sich bilden können, ist schon von de la Rue und Müller[1]) ausgesprochen worden, da sie fanden, dass eine Wärmeentwickelung in der Mitte des Rohres stattfand, wo Licht nur an den Electroden sichtbar war. Lehmann[2]) hat eine Wirkung beobachtet, die der Wirkung einer Lichtschicht ähnlich war, obgleich kein Licht sich zeigte.

Ein im Verlauf der Untersuchung beobachteter Einfluss der Sonden auf die Schichten verdient hier eine Erwähnung. In unreinem Stickstoff waren Schichten bis zu einer Entfernung von etwa 6 cm von der Anode vorhanden. Wurden die Sonden bis an die äussere Grenze der letzten, der Kathode am nächsten stehenden Schicht gebracht und dann etwas nach der Anode bewegt, so wurden alle Schichten sehr ruhig. Wurden die Sonden dann nach der Anode bewegt, so schoben sie die ganze positive Lichtsäule vor sich. Der Abstand der Schichten blieb constant und jede Schicht, als sie die Anode erreichte, verschwand in die diese Electrode bedeckende Lichthaut. Gleichzeitig entwickelten sich neue, sehr unruhige Schichten, die die Strecke, wo das alte positive Licht vor der Annäherung der Sonden sich befand, erfüllten. Diese neuen Schichten verhielten sich von den alten ganz unabhängig. Die alten Schichten wurden soweit nach der Anode verschoben, dass sie dort alle verschwanden. Wurden dann die Sonden nach der Kathode bewegt, so entwickelten sich die alten Schichten aus der Anode wieder und folgten den Sonden, bis der anfängliche Zustand wieder hergestellt wurde. Das positive Licht verhielt sich ungefähr wie eine Spiralfeder, die durch Annäherung der Sonden zusammengedrückt wurde.

Im ganzen dehnt sich das positive Licht aus, wenn eine Sonde sich im dunklen Raume befindet. Dies wurde sowohl bei den beweglichen als bei den festen Sonden beobachtet. Wurde die Grenze des dunklen Raumes in einem Rohre bestimmt und nachher feste Sonden eingeführt, so zeigte sich diese Grenze selbst nach den Sonden verschoben. Dabei war es gleichgültig, ob die Sonden mit dem Electrometer verbunden waren oder nicht.

---

1) de la Rue u. Müller, Phil. Trans. 169. p. 232. 1878.
2) O. Lehmann, Wied. Ann. 55. p. 388. 1895.

§ 23.

Bei grosser Verdünnung war das positive Licht auf die Anode beschränkt, die übrigen Theile ds Rohres aber mit Glimmlicht erfüllt. Fig. 14 stellt dV/dx für diesen Fall dar. Sie zeigt einen, ausser in der unmittelbaren Nähe der Anode, nicht starken Abfall, dann eine kleine Zunahme nach der Ka-

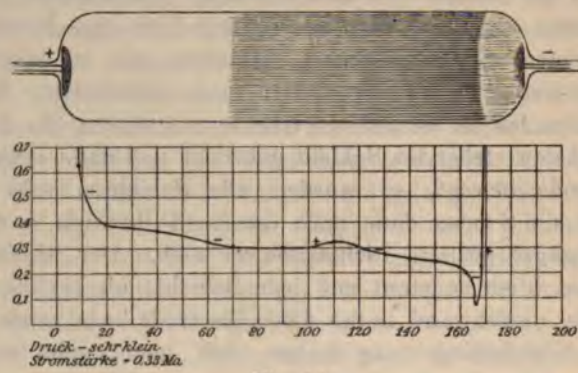


Fig. 14.

thode hin. Die Ladung des Gases, ausser an der Anode, ist sehr klein und im ganzen negativ. In dieser Figur tritt die Unabhängigkeit der blauen Glimmstrahlen von Potentialgefälle besonders auffallend hervor. Das Minimum des Potentialgradienten in der Grenzschicht des Crookes'schen dunklen Raumes zeigt sich sehr deutlich.

§ 24.

Es wurde schliesslich eine Reihe von Messungen im Crookes'schen dunklen Raume gemacht, deren Resultate in Fig. 15 dargestellt sind. Schuster[1]) hat den Potentialunterschied zwischen der Kathode und verschiedenen Punkten des Glimmlichtes bestimmt und eine Formel angegeben, die die Resultate seiner Versuche darstellen soll. Diese Formel lautet:

$$V = V_0(1 - e^{-kx}),$$

wo V_0 das Potentialgefälle von der Kathode bis zu einem Punkte der Grenze des Glimmlichtes, x die Entfernung von

1) A. Schuster, Proc. Roy. Soc. **47**. p. 542. 1890.

der Kathode und k eine Constante bedeuten. Auf Grund dieser Formel ist er zu dem Schluss gekommen, dass eine positive Ladung des Gases im Crookes'schen dunklen Raume vorhanden ist. Dieses Resultat ist von Warburg[1]) durch Messung der electrischen Kraft an den Electroden bestätigt und erweitert worden.

Durch Differentiation der Formel von Schuster bekommt man einen Werth für dV/dx, der, graphisch aufgetragen, die in Fig. 16 (p. 66) dargestellte Form zeigt. Die Curven der Fig. 15

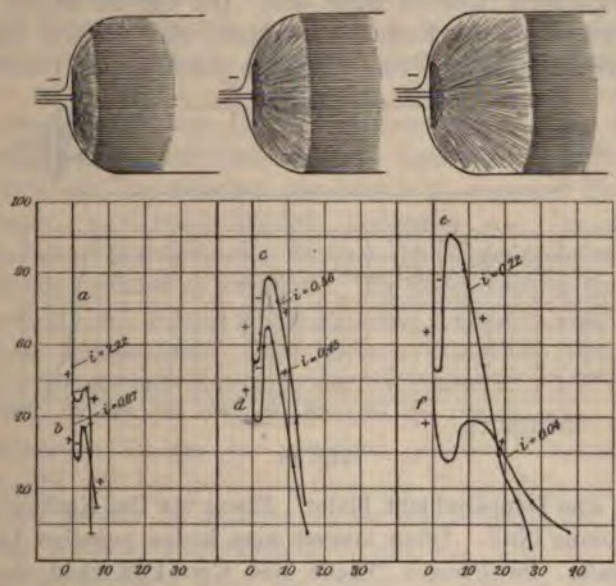


Fig. 15.

zeigen in dem von der Kathode entfernten Theil ungefähr denselben Verlauf wie diese Curve von Schuster. Etwas vor der Kathode aber fangen sie an, gegen die x-Axe concav zu werden, erreichen einen Maximalwerth, sinken bis zu einem Minimum und steigen dann unmittelbar vor der Kathodenoberfläche sehr rasch. Bei kleineren Ausdehnungen des Crookes'schen dunklen Raumes scheint das Minimum unmittelbar vor der Kathodenoberfläche zu liegen, bei einer

1) E. Warburg, Wied. Ann. **45**. p. 1. 1892.

grösseren Ausdehnung, wie die Curve *f* zeigt, scheint es etwas in das Gas hinauszurücken.

Bei der Besprechung des Potentialgefälles im Crookes'schen dunklen Raume sagt Schuster, dass, obgleich die Formel $V = V_0(1 - e^{-kx})$ bis an die Kathodenoberfläche mit genügender Genauigkeit gelten mag, die daraus berechnete Dichte der electrischen Ladung in der Nähe der Kathode nicht nothwendig den Thatsachen entspreche. Nach meinen Versuchen stellt in der That seine Formel die in der Nähe der Kathode sich befindende Ladung nicht dar. Die Curven zeigen, dass unmittelbar vor der Kathodenoberfläche eine positive Ladung sich befindet, die mit der negativen Ladung der Oberfläche

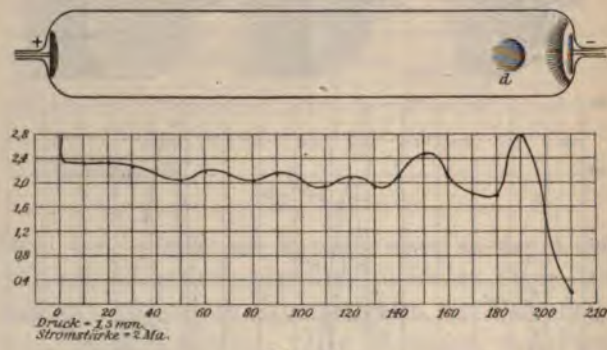


Fig. 13.

selbst eine Doppelschicht bildet. Etwas vor der Kathode wird die Ladung Null. Dann kommt eine kleine negative Ladung und dann, im übrigen Theile des Crookes'schen dunklen Raumes, eine positive Ladung. Im ganzen ist eine verhältnissmässig sehr grosse positive Ladung vorhanden. Der Werth der electrischen Kraft an der Kathodenoberfläche ist viel grösser als an irgend einer anderen Stelle des Rohres, wie dies schon von Warburg[1]) gezeigt wurde. In der Figur ist es nicht möglich, diesen Punkt zur Darstellung zu bringen.

1) E. Warburg, Wied. Ann. **46.** p. 1. 1892.

§ 25.

Im Volumenelement $d\tau$ wird in der Zeiteinheit von den electrischen Kräften die Arbeit $-i\,d\tau\,(dV/dx)$ geleistet, wo i die Stromdichte bedeutet. Dieser Ausdruck ändert sich proportional dV/dx, ist also in jeder Lichtschicht ein Maximum, in jedem dunklen Zwischenraum ein Minimum. Nach den Untersuchungen von Wood[1]) findet in der That in jeder Lichtschicht ein Maximum, in jedem dunklen Raume ein Minimum der Wärmeentwickelung statt. Wood findet auch, dass im dunklen Raume zwischen den positiven und negativen Lichtern die entwickelte Wärme klein ist, dem kleinen Werth von dV/dx entsprechend. Weiter findet er, dass die Wärmeentwickelung im positiven Lichte fast constant ist. Vom Anfang des negativen Glimmlichtes nach der Kathode hin zeigen seine Resultate und die meinigen nur eine sehr ungenaue Uebereinstimmung, was wahrscheinlich theilweise von der grossen Schwierigkeit herrührt, den Einfluss der heissen Kathode auf den Bolometerdraht zu eliminiren. Er findet, dass im negativen Glimmlichte die Wärmemenge zunimmt, je näher man an die Kathode herankommt. Nach meinen Versuchen findet hier keine entsprechende Zunahme der electrischen Arbeit statt.

Wood hat die Veränderlichkeit der Temperatur in den verschiedenen Theilen der einzelnen positiven Lichtschichten untersucht und hat gefunden, dass die Temperatur ein Maximum ist gerade im hellsten Theile der Schicht, der fast an der der Kathode zugewandten Grenze lag. Das bei meinen Versuchen benutzte Rohr war breiter als das von Wood und die Schichten hatten, von der Seite gesehen, die Gestalt eines Ovals, das in der Mitte am hellsten war. Unter diesen Umständen entsprach die Mitte der Schicht dem grössten Potentialgefälle.

§ 26.

Schuster[2]) wirft die Frage auf, ob die Grenze des Crookes'schen dunklen Raumes einem constanten kritischen Werth der electrischen Kraft entspricht. Nach allen meinen Versuchen, bei welchen die Ausdehnung dieses dunklen Raumes

1) R. W. Wood, Wied. Ann. **59.** p. 238. 1896.
2) A. Schuster, Proc. Roy. Soc. **47.** p. 531. 1890

gross genug war, sodass die zwei Sonden völlig innerhalb der blauweissen Grenzschicht gestellt werden konnten, erreicht an dieser Stelle die electrische Kraft den kleinsten Werth, den sie im ganzen Rohre besitzt. Der endliche Abstand der zwei Sonden verhindert, dass der wahre Werth dieses Minimums angegeben werden kann. Da er von Null sehr wenig verschieden ist, scheint es nicht unwahrscheinlich, dass er gegen die Werthe in den übrigen Theilen des Rohres verschwindet.

§ 27.

Die electrische Kraft im Crookes'schen dunklen Raume ist verhältnissmässig sehr gross, und dementsprechend ist die positive Ladung in diesem Theile des Rohres viel grösser als die negative Ladung im positiven Theile. Die Dimensionen der Fig. 8—15 bewirken, dass an der Anodenoberfläche und an der Grenze des Crookes'schen dunklen Raumes die Curven fast vertical aufsteigen. Man darf aber nicht daraus einen Schluss über die relative Grösse der Ladungen an den zwei Stellen ziehen. Wenn man die Ergebnisse im Crookes'schen dunklen Raume mit denen in den anderen Theilen des Rohres vergleichen will, muss man beachten, dass die aus den Figuren ersichtliche Ordinateneinheit im ersten Fall viel grösser als im zweiten ist.

§ 28.

Werden die Hauptresultate dieser Versuche zusammengefasst, so ergiebt sich folgendes:

1. Im positiven Theile der Strombahn ist der Potentialgradient an den dunklen Stellen kleiner als an den benachbarten leuchtenden Stellen, sowohl in dem sogenanten dunklen Raume, als in den dunklen Stellen zwischen zwei hellen Schichten.

2. Im sogenannten dunklen Raume ist der Potentialgradient nicht constant, sondern nimmt im allgemeinen gegen die Kathode hin ab. Doch können in ihm auch Maxima und Minima des Gradienten auftreten, wie bei den Schichten des leuchtenden Theils der positiven Bahnstrecke. Im negativen Glimmlichte wird der Gradient noch kleiner als im dunklen Raume und erreicht an der Grenze des Crookes'schen dunklen Raumes seinen kleinsten Werth. In Bezug auf das Verhalten

des Gradienten gehört der von den Glimmstrahlen erfüllte Theil zum dunklen Raume.

3. Bei höherem Druck kann ein Theil des dunklen Raumes an der Anode einen constanten hohen Gradienten, wie sonst das ungeschichtete positive Licht, zeigen, verbunden mit Phosphorescenz des angrenzenden Glases.

4. Im positiven Theile der Strombahn ist eine negative Ladung vorhanden, die jedoch gegen die positive Ladung des negativen Theiles sehr klein ist.

5. Bei der geschichteten Entladung ist an der der Anode zugewandten Seite jeder Schicht eine positive, an der anderen Seite eine negative Ladung vorhanden. Der Verlauf des Gradienten zwischen zwei hellen Schichten entspricht dem Verlauf im ganzen Rohre. In dem Raume zwischen den Mitten zweier benachbarten Schichten ist eine überwiegende positive Ladung vorhanden. Dieses Resultat scheint von Interesse zu sein im Zusammenhang mit der von Goldstein[1]) aufgestellten Theorie, wonach jede Schicht eine Theilentladung bildet.

6. Unmittelbar vor der Kathode besitzt der Gradient einen Minimalwerth und ebenso wurde in fast allen Versuchen vor der Anode ein Minimum gefunden.

Zum Schluss möchte ich Hrn. Prof. Dr. Warburg, dem ich die Anregung zu dieser Arbeit und vielfache Unterstützung bei der Ausführung derselben verdanke, meinen herzlichsten Dank aussprechen.

1) Goldstein, Phil. Mag. (5) **10**. p. 183. 1880.

(Eingegangen 27. October 1897.)

6. *Ueber die gefärbten Alkalihalogenide; von E. Wiedemann und G. C. Schmidt.*

Die Thatsache, dass unter dem Einfluss electrischer Entladungen sich Salze der Alkalimetalle färben, ist für die Kathodenstrahlen zuerst von Ed. Becquerel[1]) und zwar für Chlornatrium (braun) nachgewiesen worden. Analoge Färbungen hat ebenfalls unter den Kathodenstrahlen Hr. Goldstein[2]) beobachtet und sie Nachfarben genannt; er hat dieselben aus der Bildung physikalischer Modificationen erklärt. Ganz ähnliche Färbungen nehmen diese Salze, wie zuerst H. Rose[3]) zeigte, an, wenn man sie in den Dämpfen der Alkalimetalle selbst erhitzt. Zu demselben Resultat gelangten die Herren Kreutz[4]) und Giesel[5]). Ferner zeigen sich solche Farben bei der Electrolyse der geschmolzenen Salze nach R. Bunsen[6]) und Kirchhoff.

In einer grösseren Untersuchung über die Luminescenz von anorganischen Salzen und festen Lösungen[7]) haben wir uns auch mit den Nachfarben zu beschäftigen gehabt. Aus dem Auftreten eines Nachleuchtens, einer Thermo- und einer Lyoluminescenz haben wir geschlossen, dass die Färbung der Salze unter den Kathodenstrahlen wie bei den Versuchen von Rose, Kreutz und Giesel von chemischen Processen herrührt. Dass diese in der Bildung von *Subchloriden* beständen, schlossen wir aus der Uebereinstimmung der Nachfarben und der Farbe der von Rose etc. erhaltenen Salzen, vor allem aber aus dem Auftreten einer alkalischen Reaction in den durch die

1) Ed. Becquerel, Compt. rend. **101.** p. 209. 1885.

2) E. Goldstein, Wied. Ann. **56.** p. 371. 1895.

3) H. Rose, Pogg. Ann. **120.** p. 1. 1863.

4) F. Kreutz, Anz. d. Akad. Wissensch. Krakau. p. 147. 1892. p. 118. 1895. p. 112. 1896; Beibl. **19.** p. 636. 1895. **21.** p. 547. 1897.

5) F. Giesel, Chem. Ber. **30.** p. 156. 1897; Beibl. **21.** p. 337. 1897.

6) R. Bunsen und G. Kirchhoff, Pogg. Ann. **113.** p. 345. 1861.

7) E. Wiedemann und G. C. Schmidt, Wied. Ann. **54.** p. 618. 1895 und **56.** p. 204. 1895.

Kathodenstrahlen veränderten Salzen, die sowohl mit Phenolphtalein als auch mit Lackmus sich nachweisen liess.

Die Herren Elster und Geitel[1]) haben auf Grund der starken lichtelectrischen Empfindlichkeit der gefärbten Salze sie als Lösungen von Alkalimetallen in den Chloriden angesehen, eine Ansicht, die sich nahe mit der unsrigen berührt.

Gegen unsere Auffassung sind von den Herren Kreutz[2]), E. Goldstein[3]) und H. Abegg[4]) Einwände erhoben worden, die in derselben Weise auch diejenige der Herren Elster und Geitel[5]) treffen.

Hr. Kreutz glaubt, dass die Nachfarben etc. auf einem Eisengehalt der betreffenden Substanzen beruhen, nach H. Goldstein hätten wir seine Gründe gegen eine physikalische Modification nicht genügend beachtet, er hält daher an seiner früheren Anschauung fest, Hr. Abegg bestreitet eine Reihe der von uns gefundenen Resultate, vor allem die alkalische Reaction.

Um die Frage einer Entscheidung näher zu bringen, haben wir unsere Versuche wieder aufgenommen, sie modificirt und erweitert und sind dabei zu denselben Resultaten wie früher gelangt. Wir haben auch die unter den Kathodenstrahlen gefärbten Substanzen mit den chemisch gewonnenen verglichen. Letztere haben wir einmal selbst dargestellt, dann war aber auch Hr. Dr. Giesel so sehr gütig, uns von ihm dargestellte zu schicken. Wir sagen ihm auch an dieser Stelle unsern allerbesten Dank.

Die Ergebnisse sollen im Folgenden mitgetheilt und soweit als möglich die abweichenden Resultate der anderen Forscher erklärt werden.

Reinigung der Salze.

Da nach H. Kreutz, wie schon erwähnt, die Färbung von einer Eisenverbindung herrühren soll, so haben wir die Salze (NaCl, NaBr, NaJ, KCl, KBr, KJ) in äusserst reinem

1) H. Elster u. Geitel, Wied. Ann. **59.** p. 487. 1896.
2) H. Kreutz, Beibl. **21.** p. 547. 1897.
3) E. Goldstein, Wied. Ann. **60.** p. 491. 1897.
4) H. Abegg, Wied. Ann. **62.** p. 425. 1897.
5) Elster u. Geitel halten in einer neuen Arbeit, Wied. Ann. **62.** p. 599. 1897, an ihren Anschauungen fest.

Zustand benutzt. Zur Reinigung wandten wir zwei verschiedene Verfahren an. Bei dem ersten wurden die von E. Merck in Darmstadt bezogenen Salze in Wasser gelöst und darauf Schwefelwasserstoff eingeleitet. Da in keinem Fall ein Niederschlag eintrat, so wurde die Lösung mit Ammoniak versetzt und darauf wieder Schwefelwasserstoff eingeleitet. Der geringe entstandene Niederschlag wurde abfiltrirt, und darauf das Ganze zur Trockene auf dem Sandbad eingedampft. Dann wurden die Salze dreimal umkrystallisirt, wobei stets die sich zuerst abscheidenden Krystalle und die Mutterlauge entfernt wurden. Die übrig bleibende Krystallmasse wurde in möglichst wenig heissem Wasser gelöst und umkrystallisirt. Das, was sich zuerst abschied, wurde getrennt von dem sich erst beim Eindampfen abscheidenden aufbewahrt. Die Mutterlauge wurde schliesslich eingedampft und kam auch zur Untersuchung. Wäre noch Eisen in den Krystallen enthalten gewesen, so hätte sich dasselbe sicherlich entweder in den zuerst oder zuletzt entstehenden Krystallen in überwiegender Menge abgeschieden und man hätte erwarten dürfen, dass sich das eine oder andere Präparat gegenüber den Kathodenstrahlen anders verhalten würde. Keins der benutzten Salze gab mit Rhodankalium auch nach wöchentlichem Stehen eine röthliche Färbung, mit Ausnahme des gewöhnlichen, noch nicht gereinigten Chlornatriums.

Ferner wurde auch eine Reihe der Salze in derselben Weise, wie es von H. Abegg geschehen, gereinigt. Dieselben wurden aus Wasser umkrystallisirt, mehrfach mit concentrirter reiner Salzsäure digerirt, mit Alkohol gewaschen und getrocknet. Auch bei den so hergestellten Salzen war Eisen analytisch nicht nachweisbar.

Da uns brieflich mitgetheilt wurde, dass die alkalische Reaction der mit Kathodenstrahlen behandelten Salze vielleicht von Verunreinigungen des Wassers herrühre, so bemerken wir noch, dass das Wasser stets unmittelbar oder kurz vor dem Gebrauch von uns destillirt wurde und stets vorher, wie bei der früheren Untersuchung, mit Phenolphtalein, Rhodankalium etc. geprüft wurde, sodass durch dasselbe Verunreinigungen in die Salze nicht hereinkommen konnten.

Auch die Salze wurden vor der Benutzung mit Phenol,

phtalein auf eine alkalische Reaction geprüft, *sie reagirten nie alkalisch.*

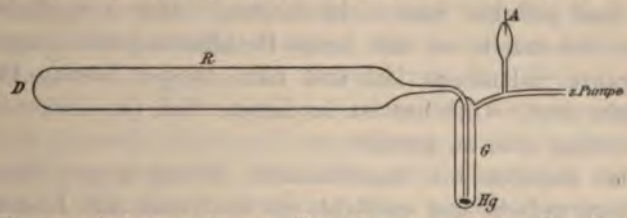
Die zur Prüfung auf Chlor benutzten Reagentien: Wasser, Salpetersäure, Kalilauge wurden gleichfalls zunächst auf Chlorfreiheit geprüft.

Eventueller Einfluss eines Eisengehaltes auf die Nachfarben.

Um die Ansicht von H. Kreutz zu prüfen, dass ein Eisengehalt die Ursache der Nachfärbungen sei, wurden die oben erwähnten sorgfältigst gereinigten Substanzen zugleich mit käuflichen ungereinigten Salzen, die deutlich auf Eisen reagirten, den Kathodenstrahlen ausgesetzt.[1]) Die *reinen* Salze zeigten genau die *gleiche* charakteristische Nachfarbe wie die eisenhaltigen. Ein Gehalt an *Eisen* kann daher die Nachfarben *nicht* bedingen.

Nachweis einer alkalischen Reaction und von entweichendem Chlor aus den durch Kathodenstrahlen gefärbten Salzen.

An ein etwa 3 cm weites und 60 cm langes Rohr R wurde ein kleines Gefäss G (Länge = 10, Weite = 2 cm) von der in



der Figur wiedergegebenen Gestalt angesetzt. In G wurde etwas Quecksilber gethan. Zwischen R und G wurde ein Bausch von Glaswolle eingeschoben, um eine mechanische Ueberführung von Salz von R nach G zu verhindern. R wurde von D aus mit Salz gefüllt. An G war die positive Electrode A angesetzt. Als Kathode diente eine *äussere* Belegung, die längs des Rohres verschoben wurde. In anderen Fällen war in R bei D eine *innere*, von einem Glasrohr theilweise um-

1) Vgl. die Anordnung von E. Wiedemann und G. C. Schmidt, Wied. Ann. **54.** p. 609. 1895. — In Bezug auf K_2CO_3 fanden wir abweichend von Kreutz, dass ganz reines Salz unter den Kathodenstrahlen dunkelgrün luminescirt, aber kaum eine Farbenänderung erfährt.

hüllte Electrode aus Cadmium oder Aluminium eingesetzt, der aus dem Glasrohr hervorragende Theil war etwa 8 cm lang.

Die Versuche wurden in zweierlei Art ausgeführt. Entweder wurde während des ganzen Versuchs das Salz überhaupt *nicht* erwärmt, sondern nur durch Schütteln des Rohres möglichst viele Theilchen desselben den Kathodenstrahlen ausgesetzt, oder es wurde zunächst dem Salz durch die Kathodenstrahlen eine möglichst intensive Färbung ertheilt, dann der Strom unterbrochen und erhitzt[1]), bis das Salz entfärbt war, darauf die Strahlen wieder wirken gelassen und so längere Zeit (*vier oder mehr Tage*) fortgefahren.

Die nach *längerer Behandlung an dem Salz stets nachweisbare alkalische Reaction* erkennt man am besten, wenn man das verwendete Salz in Wasser, das etwas Phenolphtalein enthält, schüttet; überall, wo die Oberfläche des Salzes mit dem Reagens in Berührung kommt, färbt sie sich *deutlich roth.* An den Rohrwänden bleibt gewöhnlich noch etwas Salz haften, lässt man etwas Phenolphtalein hineinfliessen, so tritt, da wo es das Salz berührt, eine rothe Färbung ein.

Ist die umgewandelte Salzmenge klein, und ferner wenn man das gefärbte Salz nicht erhitzt, dadurch entfärbt und wieder behandelt, so tritt keine Rothfärbung ein, wenn man die ganze Salzmenge löst und dann zu der Lösung Phenolphtalein setzt. Offenbar ist in diesem Fall die Concentration der Lösung eine zu geringe.

Ist dagegen die umgewandelte Menge gross, das Salz mehrfach gefärbt und entfärbt, so wird auch die Lösung des Salzes bei Zusatz von Phenolphtalein *tiefroth* gefärbt.

Um zu prüfen, ob *Chlor* sich entwickelt hatte, das von dem Quecksilber in *G* aufgenommen war, wurde zunächst *G* mit Wasser ausgespült, und dieses mit $AgNO_3$-Lösung versetzt. Da nie ein Niederschlag eintrat, so war kein Salz mechanisch aus *R* nach *G* hinübergerissen. Darauf wurde Kalilauge zugesetzt, dadurch entsteht zunächst aus dem Queck-

1) Beim Erwärmen tritt bei ganz reinem Chlornatrium nur die von uns schon früher beschriebene violette Luminescenz auf, bei käuflichem Chlornatrium, das eine nicht näher festgestellte Verunreinigung enthält, bei schwachem Erhitzen zunächst eine *gelbe* und dann erst die blaue Luminescenz. Erstere zeigt *nicht* die Natriumlinie.

silberchlorür Quecksilberoxydul und Chlorkalium. Dann wurde filtrirt, Salpetersäure zugesetzt und das Chlor des gebildeten KCl durch Silbernitrat nachgewiesen.

Untersucht wurden *Chlornatrium* und *Chlorkalium*, stets trat bei jeder Art der Behandlung eine *alkalische Reaction und Chlorentwickelung* ein. Dass diese chemische Veränderung nicht von einer Electrolyse durch einen Strom, der durch das warme Salz geht, herrührt, zeigen frühere Versuche[1]). Bei ihnen wurde eine alkalische Reaction beim Salz gefunden, das sich in Pappkästchen befand und mindestens 20 mal umgerührt wurde, um den Kathodenstrahlen neue Oberflächen darzubieten.

War das Chlornatrium zunächst braun gefärbt und liess man während des Erhitzens die Entladung durch das Rohr gehen, sei es bei innerer, sei es bei äusserer Kathode, so hatte, wenn die braune Substanz blau wurde, die positive Entladung eine *gelbe* Farbe und zeigte die *D*-Linie, und zwar besonders da, wo sie über das Salz hinging. Es ist dies ein Beweis, dass aus dem umgewandelten Salz *Natriummetall* verdampft.

Dasselbe war der Fall, wenn durch die Erwärmung durch die Kathodenstrahlen selbst das braune Salz in blaues umgewandelt wurde und dieses dann weiter von den Kathodenstrahlen getroffen wurde, wobei es sehr heiss und weiss wird.

Man könnte gegen die Beweiskraft der Versuche mit *äusserer Belegung* einwenden, dass durch die Kathodenstrahlen das Glas zerstäubt würde und zwar überwiegend die alkalischen Bestandtheile desselben und diese die alkalische Reaction bewirkten. Um die Berechtigung eines solchen Einwandes zu prüfen, wurde ein Rohr, wie Figur 1, mit *Baryumsulfat* beschickt und dieses unter häufigem und anhaltendem Erhitzen mit Kathodenstrahlen behandelt. Mit Phenolphtalein geprüft, trat *keine Spur* einer alkalischen Reaction auf.

Um den möglichen Einwand zu widerlegen, dass das Chlornatrium bei mehrfachem Erhitzen alkalisch wird, wurden an ein T-Stück zwei gleiche Rohre angeschmolzen, die beide NaCl enthielten. In dem einen wurde das Salz durch Kathodenstrahlen umgewandelt und nach Abstellen derselben zur Um-

1) E. Wiedemann u. G. C. Schmidt, Wied. Ann. **54**. p. 620. 1895. Auch dieser Versuch dauerte damals drei Tage.

wandlung erhitzt, in dem anderen nur erhitzt. Das erste zeigte *stark* alkalische Reaction, das letztere *keine*. Das von uns benutzte Salz gab auch im Tiegel, im Gebläse geglüht, keine alkalische Reaction.

Hr. Abegg hat daraus, dass weder die Oberfläche des Quecksilbers der Pumpe bei seinen Versuchen eine Trübung, noch die Schichten in dem Entladungsrohr eine Veränderung erfahren haben, geschlossen, dass sich *kein* Chlor entwickeln kann. Auch wir haben nur wenig Chlor auffinden können.

Der Grund scheint uns in folgenden Umständen zu liegen. Einmal ist bei der Anordnung der Herren Goldstein und Abegg die verwendete und umgewandelte Substanzmenge nur klein und dann wurden die kleinen Mengen Chlors theils von dem Aluminium der Electroden absorbirt, theils bilden sie, wenn der Apparat mit der Pumpe verbunden bleibt, mit dem stets vorhandenen Quecksilberdampf Quecksilberchlorid und -chlorür.

In Bezug auf die Menge der *umgewandelten Substanzmenge* sei noch folgende Bemerkung gestattet.

In unserer ersten Mittheilung hatten wir, um für uns recht ungünstige Verhältnisse zu haben, bei der Berechnung angenommen, dass das Salz bis in eine Tiefe von 0,001 mm verwandelt würde (dies aber als eine obere Grenze angesehen). Nach H. E. Goldstein sind aber schon Collodiumschichten von 10^{-5} mm für die Kathodenstrahlen ganz undurchlässig; legen wir diesen Werth zu Grunde, der auch noch ein Maximum darstellt, so würde auf 1 qcm nur 0,002 mgr Substanz umgewandelt werden. Aus unseren Versuchen geht jedoch hervor, dass die Menge sehr viel kleiner sein muss, da sich die alkalische Reaction und die Entwickelung von Chlor erst nach tagelangem Behandeln des Salzes mit Kathodenstrahlen nachweisen liess.

Abnahme der Fähigkeit gefärbt zu werden bei langer Behandlung.

Hr. Abegg hat unser Resultat nicht wieder erhalten, dass lange behandelte Salze, die durch Erhitzen mehrfach entfärbt worden sind, zum Schluss nicht so stark gefärbt werden wie solche, bei denen dies zum ersten Male geschieht.

Wir haben den Versuch mit Chlornatrium wiederholt und unsere früheren Ergebnisse bestätigt gefunden.

Ein Theil *A* des Salzes in einer Röhre *R* wurde während 4 Tagen etwa 30 Mal gefärbt, entfärbt, ein anderer Theil *B* wurde dagegen nicht behandelt. Wurden dann *A* und *B* gleichlange den Kathodenstrahlen ausgesetzt, so zeigte *B* eine intensivere braune Färbung wie *A*. Dies wurde nicht nur von uns, sondern auch von anderen ganz unbefangenen Beobachtern festgestellt.

Bei Chlorkalium, das sich sehr viel intensiver färbt, ist der Unterschied der Färbungen in beiden Fällen viel schwerer festzustellen.

Die Umwandlung der Subchloride in Alkalihydrate hatten wir auf die Gegenwart von Wasserdampf zurückgeführt. Dagegen bemerkte Hr. Abegg, dass diese im Vacuum nicht vorhanden sind; demgegenüber dürfen wir wohl an die grosse Schwierigkeit erinnern, das Wasser von den Wänden einer Entladungsröhre zu entfernen, sowie an die Versuche von R. Bunsen, E. Warburg und Tegetmeier. Die Wasserdampfmengen, die zur Umwandlung nöthig sind, sind ja auch nur klein. Eventuell kann auch der Sauerstoff das überschüssige Natrium oxydiren.

Absorptionspectra der gefärbten Alkalisalze.

Um die Identität oder wenigstens die nahe Verwandtschaft der unter den Kathodenstrahlen entstehenden und der au chemischem Wege hergestellten gefärbten Salzen nachzuweisen, haben wir die Farben und Absorptionsspectra derselben ermittelt und ihre Lichtempfindlichkeit für verschiedene Strahlen untersucht.

Die Absorptionsspectra haben wir nach zwei Methoden untersucht, entweder in der gewöhnlichen Art (I), indem wir gefärbte Stücke vor den Spalt eines Spectralapparates hielten, und zwar dann wenn es gelang, grössere homogene Stücke der Substanzen zu färben, oder folgendermassen: (II.)

Von dem von einer Bogenlampe kommenden Licht wurde durch einen Spalt, eine Linse, ein Prisma mit gerader Durchsicht und einen unter 45° gegen die Horizontalebene geneigten Spiegel auf der horizontalen Ebene ein Spectrum entworfen.

In zwei flache Pappkasten wurde chemisch und unter den Kathodenstrahlen gefärbte Substanz gebracht, ihre Oberfläche sorgfältig geglättet und sie dann neben einander in das Spectrum so gestellt, dass die eine Hälfte des Spectrums auf die eine, die andere auf die andere Substanz fiel.

Chlornatrium, braun. Methode I. Die in beiderlei Art hergestellten Modificationen absorbiren Violett, Blau und Blaugrün.

Methode II ergab für die unter den Kathodenstrahlen gefärbte Substanz dasselbe Resultat.

Chlorkalium, violett. Methode I. Das chemisch gefärbte absorbirt die mittleren Theile des Spectrums, dasselbe ist bei unter den Kathodenstrahlen gefärbten Sylvin der Fall.

Methode II. Das Spectrum erschien bei beiden Modificationen genau an derselben Stelle dunkel, also wurden in beiden Fällen die gleichen Theile des Spectrums absorbirt nämlich *Gelbgrün* und *Grünblau*, Roth wurde etwas geschwächt.

Bromkalium, blau. Methode I. Das chemisch gefärbte absorbirt das Roth sehr intensiv.

Methode II. Das unter den Kathodenstrahlen gefärbte erscheint im Roth und Orange viel dunkler, als in den anderen Theilen des Spectrums.

Lichtempfindlichkeit der gefärbten Salze.

Die unter den Kathodenstrahlen gefärbten Substanzen werden viel schneller durch das Licht entfärbt als die chemisch gefärbten. Das blaue KCl verliert im ersten Fall im Sonnenlicht nach ganz kurzer Zeit seine Farbe, im letzten Fall dauert es viel länger, doch bleicht es auch merklich aus, wie man sieht, wenn man eine Schicht desselben halb mit einem undurchsichtigen Körper bedeckt und dann das Ganze eine Zeit lang (einen Tag) belichtet.

Um die Vertheilung der Lichtempfindlichkeit zu bestimmen, liess man das Spectrum längere Zeit auf die Substanzen wirken und bestimmte die Stellen grösster Entfärbung. Bei dem durch die Kathodenstrahlen gefärbten KCl und NaCl fällt das photochemische Maximum mit demjenigen der Absorption zusammen, bei dem chemisch gefärbten wurde der Versuch der langen Versuchsdauer wegen nicht angestellt.

Das Bromkalium wurde vor allem durch die rothen bis gelben Strahlen verändert, sodass hier dasselbe wie für KCl NaCl gilt.

Absorption und Lichtempfindlichkeit entsprechen demselben Theil des Spectrums.

Veränderungen der Alkalihaloidsalze in dem Lichte des Funkens und Thermoluminescenz.

Als wir Funken über Chlornatrium schlagen liessen, ergab sich eine braune Färbung desselben, bei Chlorkalium eine blaue.

Um dies etwas weiter zu verfolgen, haben wir die vorher stark erhitzten Salze NaCl, NaBr, NaJ, KCl, KBr, KJ auf einem Kupferbleche ausgebreitet und in einem Abstand von 2 cm dem Lichte der Funken einer kleinen Leydener Flasche ausgesetzt. Ein Theil der Substanz war mit einer Flussspathplatte bedeckt, um zu bestimmen, ob etwa Entladungsstrahlen eine Rolle spielen.

Die obigen Salze leuchteten, ins Dunkle gebracht, zum grössten Theil nach, sie *phosphorescirten*, es hing dies zum Theil von der Dauer der Exposition ab; dagegen *thermolumineszirten* sie alle. Da die Helligkeit an den vom Flussspath bedeckten Stellen ebenso hell war, als an den unbedeckten, so rührte die Erregung nicht von Entladungsstrahlen[1]) her.

Die unter den Kathodenstrahlen gefärbten Substanzen zeigten, wie schon früher nachgewiesen, eine starke Thermoluminescenz; die chemisch gefärbten dagegen *keine*. Letztere thaten dies aber, sobald sie der Funkenstrahlung ausgesetzt wurden.

Thermoluminescenz nach der Einwirkung der positiven Lichtsäule.

War die Substanz in einem unten von positivem Licht erfüllten Rohre ausgebreitet, so dass keine Kathodenbewegungen sie treffen konnten, so trat nach längerer Einwirkung beim Erwärmen starke Thermoluminescenz auf. Eine Färbung des Salzes konnte nicht sicher beobachtet werden.

1) Vgl. hierzu E. Wiedemann, Zeitschr. f. Electrochem. p. 159. 1895; E. Wiedemann u. G. C. Schmidt, Wied. Ann. **56.** p. 237. 1895; M. W. Hoffmann, Wied. Ann. **60.** p. 259. 1897.

Chemische Eigenschaften.

a) Bringt man das durch Kaliumdampf oder Kathodenstrahlen gefärbte KCl in eine *concentrirte kalte* gesättigte Lösung von Chlorkalium, so behalten *beide* ihre Färbung bei und lösen sich nicht oder doch nur wenig, wie wir für das braune NaCl schon angegeben.[1]) Hr. Abegg hat dasselbe wie wir beobachtet, aus unserer Angabe aber entnommen, wir hätten ein anderes Resultat gefunden.

Ganz ebenso verhält sich das Chlornatrium. In der Wärme verhalten sich die beiden Salze verschieden. Das Chlornatrium bleibt auch bei längerem Sieden in der concentrirten heissen Lösung braun, das Chlorkalium entfärbt sich dagegen nach einiger Zeit.

Nach der Methode von Giesel dargestelltes NaCl und KCl bleiben sowohl in kalten wie in heissen concentrirten Lösungen lange Zeit unverändert.

b) In beiderlei Art hergestelltes KCl behält sowohl in Chlorwasser wie in Kaliumpermanganat die Färbung Tage lang bei. Daraus lässt sich also kein Grund dagegen ableiten, dass das blaue Salz ein Subchlorid ist. Es ist ja auch nicht nothwendig, dass niedrigere Chlorirungsstufen beim Zuleiten von Chlor in höhere übergeführt werden.

Lichtempfindlichkeit der ungefärbten Alkalisalze.

Schon in unserer ersten Arbeit haben wir mitgetheilt, dass NaCl, KCl, KBr, NaBr, nachdem wir sie dem Lichte des *electrischen Flammenbogens* ausgesetzt hatten, eine Thermolumineszenz zeigen; wir haben unser damaliges Resultat von neuem geprüft und bestätigt gefunden; dasselbe ergaben die Versuche mit den Funken. Das *Licht* verändert also die obigen Salze; wenn eine Färbung nicht auftritt, so hat das z. Th. darin seinen Grund, dass wohl zum Theil die äussersten ultravioletten Strah-

1) E. Wiedemann u. G. C. Schmidt, Wied. Ann. 54. p. 621. 1895. Der Wortlaut ist: in einer concentrirten Kochsalzlösung zersetzen sie sich nur theilweise. Verwendet man nämlich bei einer gegebenen Menge Substanz eine zur Lösung nicht genügende Menge Wassers, so bleibt stets ein Theil des Subchlorids unzersetzt, beim Erwärmen der Lösung wird aber alles weiss.

len die Substanz verändern, die weniger brechbaren, ebenso wie die Wärme in der Nähe des Flammenbogens, sie aber wieder zurückverwandeln, und so die Umsetzung nicht weit gehen kann.

Daher können wir auch dem Schluss von Hrn. Abegg: „Licht verändert nicht, Kathodenstrahlen verändern die Alkalihalogenide," nicht beistimmen.

Ueber das natürliche gefärbte Steinsalz.

Die ähnliche Färbung, welche die in der Natur vorkommenden Steinsalz- und Sylvinkrystalle mit den durch die Kathodenstrahlen hervorgerufenen besitzen, haben die Aufmerksamkeit einer Reihe von Forschern erregt. Auch wir haben vor zwei Jahren einige Versuche angestellt, um einen Zusammenhang zwischen beiden zu finden; da unsere Experimente aber nur negative Resultate geliefert haben, nichts darüber veröffentlicht. Eine kurze Beschreibung derselben sei jetzt an dieser Stelle der Abhandlung angefügt, um eventuell anderen die Mühe ähnlicher Versuche zu ersparen. Rührt die blaue Färbung von einem Subchlorid her, so erschien es möglich, dass beim Ausscheiden aus einer gesättigten NaCl- und KCl-Lösung ebenfalls blaue, bez. braune Varietäten auskrystallisiren würden, falls man gleichzeitig durch einen schwachen electrischen Strom eine Zersetzung bewirkte. Im Innern der Erde würden die Erdströme diese Wirkung ausüben können. Alle angestellten Versuche verliefen aber resultatlos. Es entwickelte sich an der Kathode Wasserstoff, ohne dass eine Färbung auftrat.

Schlussbetrachtungen.

Trotz der vielen Aehnlichkeiten bestehen doch zwischen den beiden Arten gefärbter Salze einige Unterschiede: die unter den Kathodenstrahlen dargestellten zeigen Thermo- und Lyoluminescenz, während dies bei den nach Giesel dargestellten nicht der Fall ist. Diese Unterschiede sind aber nicht grösser, als z. B. die von verschiedenen Flussspathvarietäten. Ganz identisch können die beiden Arten von Salzen sich auch nicht verhalten. Der Metalldampf durchdringt die ganze Masse des Salzes und bildet dabei Subchloride etc., freies Chlor tritt nicht auf. Bei der Einwirkung der Kathodenstrahlen werden aber nicht nur die aller oberflächlichsten Molecüle, sondern

auch etwas tiefer liegende verändert. Aus den ersteren entweicht *Chlor*, bei den letzteren ist dies gar nicht, oder doch nur ganz allmählich möglich. Dieses Chlor, das gleichsam in der festen Substanz gelöst ist, kann die Unterschiede zum Theil bedingen.

Aus der Thatsache, dass die mit Kathodenstrahlen behandelten Halogenidsalze alkalisch reagiren, geht mit Sicherheit hervor, dass dieselben gegenüber den gewöhnlichen Halogensalzen einen Ueberschuss von Alkalimetall enthalten. Ob wir es hier mit Subchloriden zu thun haben, oder mit festen Lösungen der Metalle in NaCl, NaBr etc., dürfte sehr schwer zu entscheiden sein. Gegen die Auffassung der Herren Elster und Geitel sprechen nach unserer Meinung die Spectren. Denn wie von J. Pauer[1]) nachgewiesen, behält ein Körper, wenn er in einem indifferenten Lösungsmittel gelöst wird, in vielen Fällen im wesentlichen dasselbe Spectrum, wie im Dampfzustande. Dies ist nun bei diesen gefärbten Halogenidsalzen durchaus nicht der Fall. Niemals haben wir bei den Natriumsalzen auch nur eine Andeutung einer Bande oder Linie in der Nähe der D-Linie beobachten können.

Ferner würde sich das Absorptionsspectrum der gelösten Metalle mit den Lösungsmitteln sehr stark ändern, wie die Versuche an Chlor- und Bromkalium zeigen, auch müsste je nach dem Gehalt an Metall die Absorption eine ganz andere werden, wie sich aus der Farbenänderung des NaCl mit der Temperatur ergiebt. Nicht zu vergessen ist freilich, dass sich die Luminescenzspectra mancher fester gelöster Körper mit dem Lösungsmittel stark ändern, so bei Mangansulfat, wenn es in anderen Sulfaten gelöst ist.

Weiter lässt sich schwer mit der Hypothese von Elster und Geitel die Thatsache in Einklang bringen, dass die gefärbten Modificationen in gesättigter Kochsalzlösung unlöslich sind. Enthielten dieselben das Metall Natrium oder Kalium, so würde dieses doch ebenso wie im gewöhnlichen Zustand das Wasser zersetzen unter Entwickelung von Wasserstoff. Aber selbst wenn man noch zugeben wollte, dass die braune Färbung des Chlornatriums vom Natriummetall herrührt, so

1) J. Pauer, Wied. Ann. **61.** p. 363. 1897.

wird man die bei nicht allzuhoher Temperatur vor sich gehende Farbenumwandlung in blau, doch wohl nur durch die Entstehung eines Subchlorids erklären können. Soviel wir bis jetzt übersehen können, kann man also nicht umhin, die Färbungen wenigstens *zum Theil* den Subchloriden zuzuschreiben; es erscheint daher einfacher, *alle* den Subchloriden zuzuweisen, anstatt zwei Hypothesen einzuführen, nach der die Färbungen theils von freiem Metall, theils von Subchloriden herrühren.

Das Ergebniss unserer Versuche ist kurz zusammengefasst folgendes:

Die unter den Kathodenstrahlen gefärbten Alkalihalogenidsalze zeigen *alkalische Reaction*, ihre wesentlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften sind die *gleichen* wie diejenigen der auf chemischem Wege durch Behandeln mit Alkalimetall gewonnenen Körper. Letztere enthalten nach der Art der Darstellung *Subchloride* (oder nach Elster und Geitel freies Metall gelöst), wir müssen daher annehmen, dass daselbe auch bei den ersteren der Fall ist.

(Eingegangen 24. November 1897.)

7. *Bemerkungen zu einer Arbeit der Herren Callendar und Barnes über Clark-Elemente; von K. Kahle.*

Die Herren Callendar und Barnes[1]) haben eine Untersuchung über Clark-Elemente veröffentlicht, auf die ich wegen ihrer engen Beziehung zu älteren Arbeiten von mir[2]) über denselben Gegenstand hier näher eingehen möchte.

Die Herren gehen bei ihrer Untersuchung von der sogenannten Board of Trade-Zelle aus und bestätigen die Erfahrung[3]), dass derartige Elemente der Temperatur schlecht folgen. Sie finden (§ 2) unter Elementen von gleicher Temperatur Unterschiede bis zu 3 Millivolt (M. V.) und beanstanden (§ 6), dass ich unter ähnlichen Verhältnissen Unterschiede bis 5 M. V. beobachtete. Ich sehe nicht ein, weshalb sich diese beiden Ergebnisse ausschliessen sollen, und halte es für die Beurtheilung der Güte der Elemente für gleichgültig, ob diese Differenzen 3 oder 5 M. V. betragen.

Ich habe bereits als einen der Gründe für diese Unregelmässigkeiten den Umstand bezeichnet[4]), dass sich bei der üblichen Anordnung der Board of Trade-Zelle nicht alle Theile des Zinkstabes in gesättigter Lösung befinden. Die Herren

1) Callendar u. Barnes, Proc. Roy. Soc. **62.** p. 117 — 152. — *Bemerkung bei der Correctur:* Auf einen von mir dem „Electrician" eingesandten Prioritätsanspruch hin, eine Modification der Board of Trade-Zelle betreffend, hat während der Drucklegung dieser Notiz Hr. Callendar im Electrician **40.** p. 165. meine Untersuchungen über das Clark-Element einer Kritik unterzogen. Die wesentlichen Punkte derselben finden sich, soweit sie Sachliches betreffen, schon in der vorliegenden Notiz behandelt, und ich kann daher von einer Entgegnung im „Electrician" absehen.

2) K. Kahle, Zeitschr. f. Instrumentenk. **12.** p. 117. 1892; **13.** p. 191 u. 293. 1893; Wied. Ann. **51.** p. 147 u. 203. 1894. Im Folgenden ist stets die letzte Veröffentlichung gemeint, wenn nur die Seitenzahl angegeben wird.

3) l. c. p. 194; Ayrton u. Cooper, Electrician **38.** p. 299. 1897.

4) l. c. p. 193.

Callendar und Barnes kommen zu demselben Schlusse und beseitigen diesen Uebelstand, indem sie das ganze Gefäss des Elementes mit Zinksulfatkrystallen füllen. Für dieses abgeänderte Element nehmen sie eine sehr hohe Genauigkeit in Anspruch. Nachdem sie es für wünschenswerth bezeichnet haben (§ 4), die Messungen bis auf $^1/_{100}$ M. V. durchzuführen, sagen sie unmittelbar darauf wörtlich: From the results of our experiments, we have reason to conclude that the Clark cell, under suitable conditions, permits the attainment of this order of accuracy, and is far superior to the silver voltameter for accurate determinations. Ich habe seiner Zeit auch schon in Erwägung gestellt [1]), ob sich nicht das Clark-Element besser als das Silbervoltameter zur Fixirung der Stromeinheit eigene, einen so hohen Grad für seine Genauigkeit konnte ich jedoch nicht verbürgen. Nicht ganz in Einklang zu bringen mit der eben citirten und ganz allgemein gehaltenen Bemerkung ist übrigens der Schluss der Abhandlung, wo die Herren Callendar und Barnes die Fehlergrenze auf $^3/_{100}$, $^5/_{100}$ und $^1/_{10}$ M. V. erweitern (§ 25) und damit den Betrag erreichen, den auch ich seiner Zeit für möglich bezeichnet habe.

Besondere Aufmerksamkeit haben die Herren der Bestimmung des Temperaturcoefficienten des Clark-Elementes geschenkt. Nach ihren Messungen, die sich von 0 bis 30° erstrecken, ergiebt sich (§ 15)

$$E_t = E_{15} - 0{,}001200\,(t - 15) - 0{,}0000062\,(t - 15)^2.$$

Ich fand seiner Zeit [2]) für das Intervall 10 bis 30° die Formel

$$E_t = E_{15} - 0{,}00116\,(t - 15) - 0{,}00001\,(t - 15)^2,$$

deren Werthe sich zwischen 10 und 30° von der ersteren höchstens um 0,3 M. V. unterscheiden. In meiner Ableitung des eigentlichen Temperaturcoefficienten aus dieser Formel stellen die Herren einen mir bereits bekannten Rechenfehler [3]) fest und vermissen ferner die ausführlichen Angaben der Beobachtungsdaten für obige

1) l. c. p. 201.

2) l. c. p. 197.

3) Der Temperaturcoefficient wird $-0{,}000810 - 0{,}000014\ (t-15)$ statt, wie von mir angegeben, $-0{,}000814 - 0{,}000007\ (t-15)$.

4) Zeitschr. f. Instrumentenk. **13.** p. 306 u. 307. 1893.

Formel. Diese finden sich aber schon in meiner Abhandlung [4]) in der Zeitschrift für Instrumentenkunde, aus der die Abhandlung in diesen Annalen zusammengestellt wurde, wie dort zu Anfang in einer Fussnote ausdrücklich bemerkt ist. Das daselbst ausführlich mitgetheilte Zahlenmaterial enthält die Thermometerablesungen auf $^1/_{100}{}^0$ und die Messungen der electromotorischen Kraft auf $^1/_{100}$ M. V. Ich schreibe jedoch der letzten Stelle keine reelle Existenz zu und gehe nicht soweit zu behaupten, dass sich auf Grund dieser Messungen der thatsächliche Werth der electromotorischen Kraft für eine bestimmte Temperatur auf $^1/_{100}$ M. V. angeben liesse.

Gar nicht zu verwundern ist ferner, dass die Extrapolation der Spannung bei 0° aus meiner für 10—30° geltenden Formel einen um 1,5 M. V. anderen Werth liefert, wie die directe Messung (§ 16). Auch die Formel der Herren Callendar und Barnes ergiebt nach ihren eigenen Messungen (Tabelle in § 14) bei 40° einen um 1 M. V. vom beobachteten abweichenden Werth. Mit Hülfe der direct gemessenen Differenz zwischen 0 und 15° haben übrigens Hr. W. Jaeger und ich aus meiner Temperaturformel eine neue für das Intervall von 0 bis 30° abgeleitet und bereits vor den Herren Callendar und Barnes im Thätigkeitsbericht der Reichsanstalt für das Jahr 1896 [1]) veröffentlicht. Sie lautet

$$E_t = E_{15} - 0{,}00119\,(t-15) - 0{,}000007\,(t-15)^2$$

und wird durch die hiermit so gut wie identische Formel der Herren Callendar und Barnes in erfreulicher Weise bestätigt. Die Verwendung des Clark-Elements zu genauen Messungen hat durch diese Uebereinstimmung eine erhöhte Sicherheit gewonnen.

Charlottenburg, Physik.-Techn. Reichsanst., Nov. 1897.

1) Zeitschr. f. Instrumentenk. **17**. p. 143. 1897; Electrot. Zeitschr. **18**. p. 351. 1897.

(Eingegangen 26. November 1897.)

8. *Bestimmung relativer Wärmeleitfähigkeiten nach der Isothermenmethode; von W. Voigt.*

(Aus den Nachr. der K. Gesellsch. der Wissenschaften zu Göttingen. Math.-physik. Klasse. 1897. Heft 2.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Juli 1897.)

Wie ich unlängst gezeigt habe, kann man die de Sénarmont'sche Methode zur Darstellung der Isothermen auf der Oberfläche eines ungleichtemperirten Körpers vervollkommnen, wenn man den leichtschmelzenden Ueberzug desselben nicht aus einem Gemisch von Wachs und Terpentin, sondern aus reiner Elaidinsäure mit einem geeigneten Zusatz der vorgenannten Stoffe herstellt. In diesem Gemisch besitzt die Elaidinsäure einen gut definirten Schmelzpunkt in der Nähe von 45° C.; sie krystallisirt beim Erstarren in sehr kleinen Individuen und liefert deshalb Schmelz- oder Erstarrungscurven von ausserordentlicher Schärfe und Feinheit.

Diese Isothermen habe ich bereits bei einer neuen Methode zur Bestimmung der Verhältnisse der thermischen Hauptleitfähigkeiten in Krystallen benutzt [1]); hier will ich zeigen, wie man dieselben unter Umständen auch zur Bestimmung der relativen Leitfähigkeiten verschiedener fester Körper vortheilhaft benutzen kann.

Eine neue Methode zur Lösung dieser Aufgabe dürfte nicht überflüssig sein, weil die gebräuchlichen mannichfache Uebelstände besitzen. Diejenige, welche die Messung der stationären Temperaturen in einem an den Enden constant temperirten Stabe benutzt, leidet unter der Schwierigkeit, diese Temperaturen zuverlässig zu bestimmen, überdies gestattet sie die Anwendung auf schlecht leitende Körper nicht und erfordert viel Material, versagt somit bei Krystallen durchaus. Schon bei Gläsern hat man daher, obwohl für die eigentlichen Zwecke der Untersuchung die Kenntniss der *relativen* Leit-

1) W. Voigt, Gött. Nachr. Nr. 4. 1896.

fähigkeiten ausreichend gewesen wäre, eine der umständlichen Methoden zur Bestimmung ihrer *absoluten* Werthe bevorzugt. [1]) Die unten zu beschreibende Anordnung ist theoretisch denkbar einfach, insofern sie durchaus auf einem bekannten, direct aus den Differentialgleichungen der Wärmeleitung folgenden Theorem beruht; sie umgeht die Berücksichtigung der oberflächlichen Leitfähigkeit und vermeidet dadurch eine Quelle grosser Complication und Unsicherheit; sie erfordert überaus wenig Material und gestattet eine recht günstige Genauigkeit der Bestimmung, um so mehr, als die Beobachtungen sich schnell hintereinander folgend wiederholen lassen.

Durchsetzt eine Wärmeströmung eine Grenzfläche o_{12} zwischen zwei Körpern (1) und (2), so gelten für die Temperatur τ in o_{12} die Bedingungen

$$(1) \qquad \tau_1 = \tau_2, \quad \lambda_1 \frac{\partial \tau_1}{\partial n} = \lambda_2 \frac{\partial \tau_2}{\partial n},$$

wobei λ_h die Leitfähigkeit des Körpers (h) und n die in beliebigem Sinne positiv gerechnete Normale auf o_{12} bezeichnet.

Schneidet die Fläche o_{12} die äussere Begrenzung O des körperlichen Systems normal, so bilden das Element ds der Schnittcurve s und dasjenige dn der Normale n zwei zu einander senkrechte, in der Tangentenebene an O gelegene Richtungen.

Schreibt man also obige Gleichungen in der Form

$$(2) \qquad \frac{\partial \tau_1}{\partial s} = \frac{\partial \tau_2}{\partial s}, \qquad \lambda_1 \frac{\partial \tau_1}{\partial n} = \lambda_2 \frac{\partial \tau_2}{\partial n},$$

so folgt aus ihnen durch Division bei Einführung der Winkel φ_h zwischen den Isothermen auf O und dem Element ds der Grenzcurve

$$(3) \qquad \lambda_1 \operatorname{ctg} \varphi_1 = \lambda_2 \operatorname{ctg} \varphi_2.$$

Diese Formel giebt das Brechungsgesetz für die Isothermen auf der äusseren Begrenzungsfläche des Systems beim Durchgang durch die Grenzcurve zwischen den beiden Körpern (1) und (2); sie ist von der äusseren Leitfähigkeit der Körper durchaus unabhängig. Kann man die Winkel φ_h mit genügen-

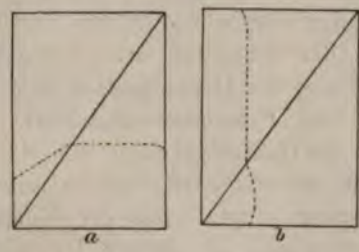
1) O. Paalhorn, Ueber die Wärmeleitung verschieden zusammengesetzter Gläser (Diss.). Jena 1894.

der Genauigkeit messen, so vermittelt Gleichung (3) den Werth der relativen Leitfähigkeit λ_1/λ_2.

Um diese Beobachtung bequem ausführen zu können, wird man den beiden Körpern die Gestalt dünner Platten geben, die längs eines ebenen Schnittes, der normal zu ihren Hauptflächen steht, zusammenhängen. Da aus (3) bei logarithmischem Variiren folgt

$$(4) \qquad \frac{\delta(\lambda_1/\lambda_2)}{\lambda_1/\lambda_2} = \frac{2\,\delta\varphi_1}{\sin 2\varphi_1} - \frac{2\,\delta\varphi_2}{\sin 2\varphi_2},$$

wird man ferner zur Erzielung grösster Genauigkeit die Winkel φ_h dem Werth $\pi/4$ möglichst nahe bringen. Bei nur wenig verschiedenen λ_1 und λ_2 geschieht dies genügend genau, wenn man die „einfallende" Isotherme, d. h. die im Ursprungsgebiet des Wärmestromes liegende, um 45° gegen die Grenzlinie geneigt verlaufen lässt; bei stärker verschiedenen λ_1 und λ_2 wird man den Einfallswinkel so wählen, dass das eine φ_h etwa ebensoviel oberhalb 45° bleibt, wie das andere unterhalb.



Hiernach ergiebt sich die folgende Anordnung als geboten. Man setzt aus zwei Platten von gleicher Dicke und von der Form congruenter rechtwinkeliger Dreiecke durch Verkitten der Hypotenusenflächen eine rechteckige Platte zusammen, deren Seitenverhältniss am besten ungefähr der dem Verhältniss der Leitfähigkeiten gleich gewählt wird; eine zur angenäherten Bestimmung des letzteren dienende Beobachtung kann mit Hülfe einer quadratischen Doppelplatte im voraus angestellt werden.

Diese Doppelplatte wird mit dem Elaidinsäuregemisch recht dünn und gleichmässig überzogen und sodann entweder mit der *kürzeren* Kathodenfläche der *besser*, oder mit der *längeren* der *schlechter* leitenden Hälfte an einen auf 70—90° C. erwärmten amalgamirten Kupferklotz angelegt, wie dies in der früheren Notiz eingehender beschrieben ist. Die Schmelzcurven, die in diesen beiden Fällen entstehen, haben die Gestalten *a* und *b* in der obenstehenden Figur; die Form *a* ist

weniger gekrümmt als b, und eignet sich daher besser zur Messung der Winkel φ_h, die in der früher erörterten Weise angestellt werden kann.

Wendet man bei der Herstellung des Ueberzuges der Doppelplatte die früher beschriebenen Vorsichtsmaassregeln an und probirt die vortheilhafteste Temperatur des Kupferklotzes aus, die bei schlechten Leitern passend höher, bei guten niedriger gewählt wird, so werden die Schmelzcurven überraschend klar und geradlinig und gestatten die Messung der Winkel φ_h bis auf Bruchtheile eines Grades. Da nun einer Unsicherheit beider Winkel um je $^1/_4{}^0$ einer Unsicherheit des Verhältnisses λ_1/λ_2 um 2 Proc. entspricht, so ist die Genauigkeit der Methode keine unbeträchtliche.

Um zu zeigen, dass eine solche Genauigkeit in praxi leicht erreichbar ist, theile ich nachstehend die Beobachtungen an drei Doppelplatten aus drei Glasproben 1, 2, 3 mit, welche ich der Güte des Hrn. Schott in Jena verdanke; die Herstellung der Doppelplatten hat die Firma Steeg und Reuter in Bad Homburg ausgeführt. Die Doppelplatten besassen, da die Leitfähigkeiten der Hälften sich nicht sehr beträchtlich unterschieden, quadratische Form, und die Erwärmung geschah einmal von der einen, dann von der anderen Kathetenfläche der besser leitenden Hälfte aus. Die mit ihnen erhaltenen Resultate sind die folgenden.

Plattencombination (1, 2)

1. Isotherme $\varphi_1 = 44{,}8^0$, $\varphi_2 = 36{,}0^0$
2. „ $\varphi_1 = 45{,}1^0$, $\varphi_1 = 37{,}0^0$.

Plattencombination (2, 3)

1. Isotherme $\varphi_2 = 45{,}6^0$, $\varphi_3 = 34{,}8^0$
2. „ $\varphi_2 = 47{,}0^0$, $\varphi_3 = 37{,}1^0$.

Plattencombination (3, 1)

1. Isotherme $\varphi_3 = 25{,}7^0$, $\varphi_1 = 44{,}4^0$
2. „ $\varphi_3 = 31{,}6^0$, $\varphi_1 = 49{,}1^0$.

Berechnet man hieraus die Verhältnisse λ_h/λ_k nach (3), so erhält man die im Folgenden mit „beobachtet“ überschriebe-

nen Werthe; bestimmt man jedes dieser Verhältnisse dagegen aus den beiden anderen beobachteten Zahlen, so gelangt man zu den als „berechnet" bezeichneten.

	Beobachtet	Berechnet
$\lambda_1 : \lambda_2 =$	1,34$_5$	1,35$_5$
$\lambda_2 : \lambda_3 =$	1,44$_0$	1,45$_0$
$\lambda_3 : \lambda_1 =$	0,514	0,515

Die Uebereinstimmung ist eine sehr gute.

In der von den Herren Winkelmann und Schott veröffentlichten Tabelle [1]) der Constanten einiger Glassorten finden sich drei Gläser, die nach der Mittheilung von Hrn. Schott den mir gesandten sehr ähnlich sind; die dort mit (19=5=80) bezeichnete soll mit (1), (21=41) mit (2), (20=58) mit (3) nahezu übereinstimmen. Indessen ist die thermische Leitfähigkeit nur für die erste Sorte beobachtet, für die beiden anderen aus der chemischen Zusammensetzung nach einer Interpolationsformel berechnet, die gerade für die erste Sorte besonders schlecht mit der Beobachtung stimmt. [2]) Deshalb sind die in jener Tabelle angegebenen Zahlen mit den obigen nicht wohl vergleichbar.

Die nebenstehende Figur stellt in etwa dreifacher Vergrösserung eine der benutzten Glasdoppelplatten nach Erwärmung von rechts und von unten her dar. Der Ueberzug bestand aus Elaidinsäure mit ziemlich geringem Zusatz von Wachs und Terpentin, er hat also beim Erkalten etwas

1) A. Winkelmann u. O. Schott, Wied. Ann. 51. p. 742. 1894.

2) S. Paalhorn l. c. p. 30; in der dortigen Tabelle steht jene Glassorte in letzter Reihe, und dem beobachteten Werth 2,267 entspricht der berechnete 2,046.

121983

krystallinische Structur angenommen. Die Abkühlung nach dem eigentlichen Versuch geschah sehr langsam, darum sind hierbei grössere Krystallindividuen entstanden, als in dem ursprünglichen Ueberzug, der sehr schnell zum Erstarren gebracht war. Gerade durch diesen kleinen Kunstgriff haben die Schmelzcurven die ausserordentliche Feinheit und Schärfe erhalten, die man — wenngleich nicht eben sehr deutlich — auch in dem Photogramme wahrnehmen kann.

Göttingen, im Juni 1897.

(Eingegangen 25. November 1897.)

9. *Ueber Wärmeleitung in verdünnten Gasen; von M. Smoluchowski Ritter von Smolan.*

I. Einleitung.

Strömt eine Flüssigkeit längs einer festen Wand, so ist die an der Wand geltende Grenzbedingung:

$$\zeta \frac{\partial v}{\partial n} = v - v',$$

worin v und v' die Geschwindigkeiten der Flüssigkeit und der Wand, n die von der Grenzfläche ins Innere der Flüssigkeit gezogene Normale bedeutet, und ζ eine Constante ist, nämlich eine Länge, die nach Helmholtz[1]) als Gleitungscoefficient bezeichnet wird.

Ist derselbe Null, so ist die Geschwindigkeit der Flüssigkeit gleich jener der Wand, es findet keine Gleitung statt. Dies ist das Verhalten, welches bei früheren Versuchen immer[2]) beobachtet wurde, bis Kundt und Warburg[3]) zeigten, dass in Gasen bei grösserer Verdünnung eine messbare Gleitung stattfindet.

Aus ihren Versuchen sowie aus der späteren Arbeit Prof. Warburg's[4]) ergab sich für den Gleitungscoefficienten die Beziehung

$$\zeta = k\lambda,$$

wo λ die mittlere Weglänge der Gasmolecüle und k eine Constante bezeichnet, die nach den Versuchen zwischen den Werthen 1,3 und 1,0 schwankt, und dieses Resultat ist auch in Uebereinstimmung mit der kinetischen Gastheorie, welche ebenfalls Proportionalität des Gleitungscoefficienten und der mittleren Weglänge fordert.

---

1) Helmholtz, Sitzungsber. d. k. k. Gesellsch. der Wissensch. zu Wien. **40.** p. 607. 1860.

2) Mit Ausnahme von Helmholtz und Piotrowski l. c.

3) Kundt u. Warburg, Pogg. Ann. **155.** p. 337. 1875.

4) Warburg, Pogg. Ann. **159.** p. 399. 1876.

Vielfache Analogien mit der Theorie der inneren Reibung, insbesondere in Gasen, treffen wir bei der Theorie der Wärmeleitung wieder. So wurde hier als Bedingung, welche den Verlauf der Temperatur θ an der Grenze zwischen zwei Körpern bestimmt, deren Wärmeleitungscoefficienten $\varkappa$ und $\varkappa'$ sind, von Poisson die Gleichung aufgestellt:

$$\varkappa \frac{\partial \theta}{\partial n} = \varkappa' \frac{\partial \theta'}{\partial n'} = q(\theta - \theta') , \tag{1}$$

wo n die nach dem Inneren des ersten Körpers gezogene Normale bedeutet, und der Quotient $\varkappa/q$ dem obigen ζ entspricht.

Ist dieser Quotient, welchen wir der Analogie wegen Temperatursprungcoefficient $= \gamma$ nennen wollen, gleich Null, also $q = \infty$, so ist das Temperaturgefälle in den Grenzschichten zwischen den beiden Körpern ein stetiges; wenn derselbe von Null verschieden ist, so muss dagegen an der Grenzfläche ein endlicher Temperatursprung stattfinden.

Bisher ist kein Fall bekannt, wo ein von Null verschiedener Coefficient gefunden worden, oder wo dieser Temperatursprung thatsächlich gemessen worden wäre, doch machten Kundt und Warburg darauf aufmerksam, dass der kinetischen Gastheorie zufolge solche der Gleitung der Gase analoge Phänomene an der Grenzfläche von Gasen und festen Körpern bei niedrigen Drucken zu bemerken sein müssten.

Auf eine gütige Anregung Hrn. Prof. Warburg's hin habe ich, um dies näher zu untersuchen, die Arbeit unternommen, deren Resultate im Folgenden mitgetheilt werden sollen. Wie ich gleich jetzt bemerken will, wird sich zeigen, dass hierbei thatsächlich ein solcher Temperatursprung auftritt, sowie dass der Coefficient γ von derselben Grössenordnung wie die mittlere Weglänge und derselben proportional ist.

Dass dies so sein müsse, lässt sich übrigens auch leicht vom Standpunkte der kinetischen Gastheorie aus einsehen. Allerdings wird dabei die Existenz des Temperatursprunges auf eine etwas abweichende Art erklärt, als es von Poisson geschah, indem man denselben auf eine Aenderung der molecularen Bewegungsvorgänge in den äussersten Gasschichten infolge der Reflexion der Molecüle von dem festen Körper zurückführt, während Poisson zur Begründung der Grenzbedingung hauptsächlich die Strahlungs- (und auch Strömungs-)

Vorgänge heranzieht, deren Einfluss bei den vorliegenden Versuchen eliminirt ist. Doch will ich diese gastheoretischen Untersuchungen einer späteren Arbeit vorbehalten und werde mich hier darauf beschränken, den experimentellen Theil darzulegen.

Die Methode, welche ich anwendete, ist im wesentlichen mit derjenigen identisch, welche von Kundt und Warburg (l. c.) zur Bestimmung des Wärmeleitungscoefficienten in Gasen benutzt worden war. Hierbei wird ein Glasgefäss, in welches ein Thermometer, luftdicht eingeschliffen, hineinragt, zuerst solange erwärmt, bis auch das Thermometer eine gewisse höhere Temperatur erlangt hat, dann plötzlich in Eis eingesenkt, und hierbei wird die Abkühlung des Thermometers beobachtet.

Diese wird verursacht durch Wärmeleitung und Strömung in dem Gase und durch Strahlung. Die Wirkung der Convectionsströme nimmt nun sehr rasch ab, wenn das Gas verdünnt wird, wie (l. c.) auch theoretisch nachgewiesen wird; bei Verminderung des Druckes wird also die Abkühlungszeit wachsen, von einem gewissen Drucke an aber, wo der Einfluss der Strömungen unmerklich wird, constant bleiben, da der Wärmeleitungscoefficient ebenso wie der Coefficient der inneren Reibung vom Drucke unabhängig ist.

Uebrigens waren die Strömungen in den von mir benutzten engen Apparaten sehr gering, und nur in einem Falle (Luft im Gefässe II) war überhaupt eine Verlängerung der Abkühlungszeit zwischen Atmosphärendruck und 40 mm bemerkbar.

Dann geschieht also die Abkühlung nur mehr durch Leitung und Strahlung. Letztere hängt nur von der Gestalt und Oberflächenbeschaffenheit des Thermometers ab, ist also eine Constante, welche, wie im Folgenden dargelegt wird, bestimmt und eliminirt werden kann.

Bei niedrigen Drucken findet nun, wie schon Kundt und Warburg bemerkt hatten, eine Verlängerung der Abkühlungszeit statt, und diese war es, welche ich vor allem zu untersuchen hatte. Wenn sie sich durch den erwähnten, aus der Gastheorie folgenden Temperatursprung erklären liess, so musste sich der Coefficient γ, wenn aus den Differenzen be-

rechnet, umgekehrt proportional dem Druck ergeben und musste bei Apparaten verschiedener Dimensionen gleich sein.

Zur Berechnung ist nun aber die Kenntniss der Strahlung nöthig. Wenn es gelingen würde, ein vollkommenes Vacuum herzustellen, würde die Abkühlung nur noch durch Strahlung stattfinden. Die von Kundt und Warburg und auch hier benutzte Methode besteht demgemäss darin, dass ein möglichst gutes Vacuum unter Erhitzen des Apparates hergestellt wird, und dass dann die Abkühlungszeit als bloss durch Strahlung bedingt angesehen wird.

Dabei liegt aber eine Schwierigkeit darin, nachzuweisen, dass man thatsächlich ein genügend gutes Vacuum erhalten habe. Deshalb suchte ich vor allem einen oberen Grenzwerth für die Wärmeleitung zu finden, welche bei diesem Vacuum etwa noch vorhanden sein könnte, indem ich Thermometer und Innenseite der Glashülle chemisch versilberte. Hierdurch wurde die Abkühlungszeit im Vacuum auf das Achtfache vermehrt, und somit der gesammte Wärmefluss auf $^1/_8$ verringert, und hiervon musste noch sehr viel, ich glaube fast alles, auf Rechnung der übrigbleibenden Strahlung gehen, da es mir nicht gelang, auf nassem Wege eine schön glänzende Versilberung zu erhalten, sondern die Oberfläche immer ein mattes graues Aussehen hatte.

Die Beobachtung mit Apparaten verschiedener Dimension liefert auch noch eine zweite Methode zur Elimination der Strahlung, welche von Winkelmann angewendet worden war, und welche hier gut übereinstimmende Werthe lieferte, sodass auch dadurch die Berechtigung jener Art der Bestimmung der Strahlung erwiesen wird.

II. Apparate und Versuchsanordnung.

Die Wirkung des Temperatursprunges wird natürlich desto grösser sein, je kleiner der Zwischenraum zwischen dem Thermometer und der Hülle ist. Um denselben verändern und insbesondere möglichst enge machen zu können, verwendete ich nicht, wie bisher meist üblich, kugelförmige, sondern cylindrische Glashüllen, eine weitere und eine engere, und ein cylindrisches, in beide passendes Thermometer. Letzteres hatte, soweit es in das Glasgefäss reichte, einen bloss 2 mm

dicken Stil, um die infolge der Wärmeleitung desselben erforderliche Correction möglichst klein zu machen.

Der obere aus dem Gefässe herausragende Theil des Stieles war dicker und trug eine willkürliche Theilung in 100°. Am oberen Ende war die Capillare etwas ausgebaucht, um eine Erwärmung des Thermometers auf eine höhere Temperatur zu gestatten.

Zwischen dem oberen dicken und dem unteren dünnen Theile des Stieles befand sich eine Verdickung, der Glasstöpsel, welcher in die Oeffnungen beider Gefässe genau eingeschliffen war.

Beim Gebrauche wurde dieser Theil, schwach eingefettet, in das Gefäss eingesetzt, und darüber wurde Quecksilber in die napfförmige Ausweitung der Oeffnung eingegossen, sodass ein vollkommen dichter Verschluss gebildet wurde.

Das Gefäss, welches durch einen Kahlbaum'schen Hahn luftdicht abgesperrt werden konnte, wurde an eine Glasfeder [1]) angeschmolzen, welche die Verbindung mit der Quecksilberluftpumpe (Toepler-Hagen'scher Construction) herstellte, sowie mit einer Röhre, durch welche das sorgfältig gereinigte und getrocknete Gas eingelassen werden konnte.

Thermometer und Hülle bestanden aus Jenaer Glas XVI_{III}; sie waren vor dem Gebrauche längere Zeit ausgekocht worden, um die oberflächlichen hygroskopischen Alkalischichten [2]) loszulösen, und waren dann ebenso wie alle Theile der Luftpumpe durch Erhitzen und Hindurchleiten trockener Luft aufs Sorgfältigste getrocknet worden.

Die Dimensionen der Apparate, welche theils durch directe Messung mittels eines Schraubenmikrometers oder Kathetometers, theils durch Berechnung aus dem mittels Kathetometer gemessenen Niveauunterschiede ermittelt sind, welcher durch Eingiessen einer gewogenen Menge von Quecksilber erzeugt wurde, waren:

	Thermometer:
Mittlerer Radius des cylindrischen Gefässes r:	0,4566 cm
Länge des cylindrischen Theiles l:	5,66 „
Radius der halbkugelförmigen Enden:	0,453 „
Länge des dünnen Stieles:	6 „

1) Kundt u. Warburg, Pogg. Ann. **155**. p. 364. 1886.
2) Warburg u. Ihmori, Wied. Ann. **27**. p. 481. 1875.

Glasgefäss:	I	II
Länge vom Schliff bis zum unteren Ende	17,6 cm	17,7 cm
Innerer Radius R	0,653	1,573
Aeusserer Radius	0,71	1,74

Das Thermometer wurde vor und nach jeder Versuchsreihe mit einem Normalthermometer verglichen. Sein Nullpunkt entsprach — falls das äussere Gefäss evacuirt war — der Temperatur 20,04°, der Theilstrich 100 der Temperatur 47,99°. Wenn das Gefäss mit Luft von Atmosphärendruck erfüllt war, so waren die entsprechenden Temperaturen um 0,22° niedriger.

Im Laufe der Zeit hoben sich die Fixpunkte allmählich; die späteren sind somit auf die früheren mittels einer leicht zu berechnenden Correction reducirt, die an den weiter unten gegebenen Versuchsresultaten schon angebracht ist.

Die Messung der Abkühlungszeit geschah mittels einer Uhr, die so hinter einer halb durchsichtigen platinirten Glasplatte gehalten wurde, dass ich gleichzeitig ihr Zifferblatt wie auch das reflectirte Bild der Thermometerscala über- oder knapp nebeneinander beobachten konnte. Dies ermöglichte eine sehr bequeme gleichzeitige Beobachtung und zugleich Vermeidung von Parallaxenfehlern.

Bei sehr kurzen Abkühlungszeiten, solchen nämlich, welche weniger als 1 Minute betrugen, wurde die Zeit ausserdem auch noch nach dem Schlage eines Metronoms gemessen.

Während der ganzen Dauer der Abkühlung wurde der Eisbrei, in welchen das Gefäss getaucht wurde, fortwährend umgerührt, um stagnirende Wasserschichten zu vermeiden.

Den Druck des Gases las ich, wenn er 1 mm überstieg, direct an einem Quecksilbermanometer ab; wenn er niedriger war, wurde nach dem Vorgange Bessel-Hagen's[1]) die absteigende Röhre der Luftpumpe als Macleod'sches Manometer benutzt.

Wenn man bei der Evacuirung des Apparates zu Drucken unter 0,0001 mm gelangt ist, gelingt es von einer gewissen Grenze an nicht mehr, die Luftblasen durch die absteigende Röhre hindurchzutreiben; sie bleiben darin haften und gehen

1) Bessel-Hagen, Wied. Ann. **12.** p. 434. 1881.

beim Sinken des Quecksilberniveaus im Gefässe L wieder in dasselbe zurück. Man kann aber noch eine erheblich bessere Verdünnung erreichen, indem man folgendermaassen vorgeht: man verdünnt z. B. mit Hülfe einer Wasserstrahlpumpe die Luft in dem Gefäss C, sodass das Quecksilber in der Röhre R einen tieferen Stand h einnimmt. Beim Uebergehen des Quecksilbers aus L nach R wird die Luftblase an der Stelle h festhaften; dann stellt man in C wieder den Atmosphärendruck her, sodass beim Senken des Qnecksilberreservoirs das Quecksilber in R nur bis a sinkt, also die Luftblase in h unschädlich bleibt. So kann man beliebig lange die Luftblasen in h ansammeln, sodass sie schliesslich auch nach C hinausgetrieben werden.

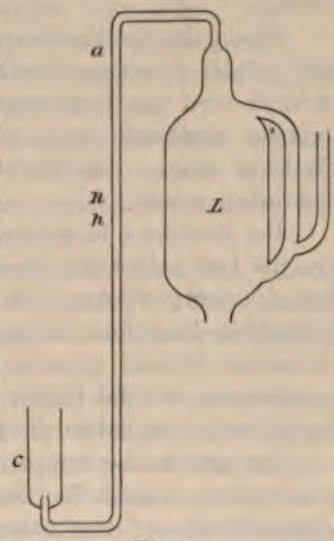


Fig. 1.

Hierbei ist allerdings ein Factor unberücksichtigt gelassen, welcher bei Drucken von 0,001 mm von erheblichem Einfluss ist, nämlich der Eigendruck des Quecksilberdampfes.

Da dieser für die Abschätzung der Grenze der Evacuirung von Wichtigkeit ist, müssen wir dessen Wirkung einer näheren Betrachtung unterziehen.

Wenn ziemlich rasch gepumpt würde, sodass die Luft aus den Recipienten und den Röhrenleitungen rascher ausströmt, als der Quecksilberdampf durch Diffusion von der Pumpe zurückströmen könnte, so könnte die Verdünnung der Luft nur soweit getrieben werden, bis ihr Druck gleich dem Quecksiberdampfdrucke würde, denn dann würde kein Ueberdruck mehr vorhanden sein, um sie in das nach dem Zurückströmen des Quecksilbers mit dessen Dämpfen erfüllte Gefäss L hineinzutreiben. In der That werden auch bei raschem Pumpen die Luftbläschen, welche in R übertreten, bald sehr klein, wozu allerdings auch die Reibung der Luft in der Röhrenleitung beitragen mag.

Nun diffundirt aber der Quecksilberdampf von L aus in die Luft der Gefässe (und vice versa) und zwar bei diesen niedrigen Drucken mit ziemlicher Geschwindigkeit; der Gesammtdruck wird somit wieder erhöht und Gleichgewicht wird erst bestehen, wenn sowohl L, als auch die übrigen Gefässe mit einer Mischung von Luft und gesättigtem Quecksilberdampf erfüllt sind. Da bei der Druckmessung nur der Partialdruck der Luft erhalten wird, so sollten daher die direct erhaltenen Werthe um den Quecksilberdampfdruck vermehrt werden, der nach Hertz bei der Temperatur 22° ca. 0,0015 mm beträgt.

Wenn das Quecksilberreservoir wieder gehoben wird, wird jetzt wieder eine Quantität Luft herausgeschafft werden; thatsächlich wird das Luftbläschen, wenn man eine Zeit lang das Pumpen eingestellt hat, wieder erheblich grösser, was den Eindruck einer — in Wirklichkeit nicht bestehenden — Undichtigkeit macht.

Bei genügend langsamem und andauerndem Pumpen wird also die Luft vollständig herausgeschafft und durch Quecksilberdampf ersetzt werden; ich setzte das Pumpen meist 1 bis 2 Stunden lang fort, während das auszupumpende Gefäss in siedendem Wasser gehalten wurde. Dann wurde der Hahn geschlossen, und das Gefäss, welches also fast nur Quecksilberdampf enthalten haben dürfte, in Eis gesteckt.

Der Quecksilberdampf musste sich dabei wieder theilweise condensiren, sodass in diesem „besten Vacuum“ fast nur Quecksilberdampf von einem 0° entsprechenden Drucke vorhanden gewesen sein dürfte, d. i. nach Hertz ca. 0,00019 mm, und die Wärmeleitung desselben muss, wie aus dem Gesetze der Abnahme bei Verdünnung geschlossen werden kann, sehr gering sein.

Bei den Versuchen zeigte sich, dass die Abkühlungszeiten bei grosser Verdünnung etwas verschieden waren, je nachdem das Gefäss durch den Hahn abgesperrt war oder nicht.

In der Regel wurde in letzterer Weise verfahren, um das Drehen des Hahnes zu vermeiden, wobei leicht kleine Luftmengen eindringen können.

III. Berechnung der Versuche.

Bei der Berechnung der Versuche handelt es sich darum, aus den gemessenen Abkühlungszeiten den Temperatursprungcoefficienten zu finden, welcher unter Voraussetzung eines constanten Wärmeleitungscoefficienten die beobachtete Vermehrung der Abkühlungszeit bei Verdünnung des Gases bewirkt. Die Rechnung würde sich sehr leicht gestalten, wenn es gestattet wäre, gewisse vereinfachende Annahmen einzuführen; diese will ich vorerst behufs einer angenäherten Berechnung machen und später die erforderlichen Abänderungen besprechen.

Die genannten Vereinfachungen bestehen darin, dass

1. der Wärmeleitungs- und der Strahlungscoefficient als von der Temperatur unabhängig angesehen werden;

2. das Thermometergefäss, ebenso wie die Hülle, als unendlich lange Cylinder behandelt werden, sodass also die Wärmemenge, welche von den Thermometerenden ausgeht, unberücksichtigt bleibt;

3. dass die Temperaturdifferenzen innerhalb des Glases der Hülle und der Thermometersubstanz in Anbetracht des relativ grossen Wärmeleitungsvermögens derselben vernachlässigt werden.

Eine weitere Vereinfachung, welche hier aber in jedem Falle gestattet ist, liegt darin, dass mit Rücksicht auf die geringe Wärmecapacität und infolge dessen grosse Temperaturleitungsfähigkeit des verdünnten Gases die Temperaturvertheilung innerhalb desselben in jedem Augenblicke so berechnet werden darf, als ob der Zustand ein stationärer wäre.[1])

Bezeichnen wir mit $\varkappa$ den Wärmeleitungscoefficienten des Gases, mit σ den Strahlungscoefficienten, so mögen $\varkappa L$ und σS die Wärmemengen bedeuten, welche in der Zeiteinheit pro 1^0 Temperaturunterschied vom Thermometer zur Hülle übergeleitet, bez. übergestrahlt werden. Ist C der Wasserwerth des Thermometers, so haben wir dann für die Temperatur θ desselben die Gleichung:

$$-C\frac{\partial\theta}{\partial t} = (\varkappa L + \sigma S)\theta. \tag{2}$$

1) Vgl. Kundt u. Warburg l. c.

Setzt man die Temperatur zur Zeit $t = 0$ gleich θ_1, so folgt daraus durch Integration und einfache Umformung

$$\varkappa L + \sigma S = \frac{1}{t} C \log \frac{\theta_1}{\theta}. \tag{3}$$

Im besten Vacuum können wir $\varkappa L = 0$ setzen; wird das zugehörige t mit dem Index S versehen, so haben wir

$$\sigma S = \frac{1}{t_S} C \log \frac{\theta_1}{\theta}.$$

Somit:

$$\varkappa L = \left[\frac{1}{t} - \frac{1}{t_S}\right] C \log \frac{\theta_1}{\theta}. \tag{4}$$

Andererseits ist L durch den Ausdruck gegeben

$$(\theta - \theta_0)\, L = -2\pi l \varrho \frac{\partial \vartheta}{\partial \varrho},$$

wobei mit ϑ die Temperatur die Luft, mit θ_0 die der Hülle bezeichnet wird. Da dies vom Radius ϱ unabhängig sein muss, folgt

$$\varrho \frac{\partial \vartheta}{\partial \varrho} = \text{const.} = a.$$

Dazu kommen nach Formel (1) die beiden Grenzbedingungen für $\varrho = r$ und $\varrho = R$:

$$\gamma \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial \varrho}\right)_R = \theta_0 - \vartheta_R, \quad \gamma \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial \varrho}\right)_r = \vartheta_r - \theta.$$

Daraus ergiebt sich:

$$a = \frac{\theta_0 - \theta_1}{\log \frac{R}{r} + \gamma \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{r}\right)}.$$

Somit

$$L = \frac{2\pi l}{\log \frac{R}{r} + \gamma \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{r}\right)}. \tag{5}$$

Der Strom L_0 bei höherem Drucke, wo $\gamma = 0$ ist, welchem also die normale Abkühlungszeit entspricht, ist:

$$L_0 = \frac{2\pi l}{\log \frac{R}{r}}, \tag{5a}$$

woraus durch einfache Rechnung folgt:

$$\gamma = \frac{\log \frac{R}{r}}{\frac{1}{R} + \frac{1}{r}} \left[\frac{L_0}{L} - 1\right]. \tag{6}$$

Das Verhältniss L/L_0 kann man den relativen scheinbaren Wärmeleitungscoefficienten nennen, das ist derjenige Werth von $\varkappa$ (bezogen auf das normale $\varkappa = 1$), welcher durch die beobachtete Abkühlungszeit erfordert würde, falls der Temperatursprung nicht vorhanden wäre. Zu seiner Berechnung dient Formel (4) und hieraus folgt mittels obiger Formel der Werth von γ.

Aus einer solchen vereinfachten Berechnungsweise würden sich betreffs der Abhängigkeit der Temperatursprungcoefficienten vom Drucke nur unbeträchtliche Abweichungen ergeben, aber die aus den zwei verschieden grossen Apparaten abgeleiteten Werthe würden weniger gut übereinstimmen, was die Nothwendigkeit der genaueren Berechnung beweist.

Um vorerst die Berechtigung der Vereinfachung (1) zu untersuchen, müssen wir sehen, inwieweit sich die Resultate ändern, wenn das Wachsen des Leitungsvermögens und der Strahlung mit steigender Temperatur berücksichtigt wird.

Zu diesem Zwecke vergleichen wir den Werth des variabeln $\varkappa$ und σ mit den constanten Werthen k und s, welche diese Coefficienten hätten, wenn das Thermometer auf einer bestimmten Vergleichstemperatur Θ und die Hülle auf $\theta_0 = 0^0$ erhalten würde.

Für das Leitungsvermögen des Gases zwischen Thermometer und Hülle ist ein Werth zu setzen, welcher einem gewissen Mittel aus den beiderseitigen Temperaturen entspricht; der Einfachheit wegen nehme ich hierfür das arithmetische Mittel.

Dann ist $\varkappa$ durch die Gleichung gegeben

$$\frac{\varkappa}{k} = \frac{1 + \frac{\alpha}{2}\theta}{1 + \frac{\alpha}{2}\Theta},$$

wo α nach Winkelmann den Werth 0,0019 hat, oder angenähert:

$$\varkappa = k\left[1 - \frac{\alpha}{2}\Theta\right] + k\frac{\alpha}{2}\theta.$$

Der Werth von σ wird unter Voraussetzung des Stefan'schen Gesetzes durch die Relation bestimmt:

$$\sigma\,\theta : s\,\Theta = (\theta + 273)^4 - 273^4 : (\Theta + 273)^4 - 273^4,$$

welche sich mit Vernachlässigung der Glieder höherer Ordnung auf

$$\sigma : s = 1 + \frac{3}{2}\frac{\theta}{273} : 1 + \frac{3}{2}\frac{\Theta}{273}$$

reducirt. Man erhält also an Stelle von (2) die genauere Gleichung

$$-C\frac{\partial\theta}{\partial t} = \left[\left(1 - \frac{\alpha}{2}\Theta\right)kL + \frac{sS}{1 + \frac{3}{2}\frac{\Theta}{273}}\right]\theta + \left[\frac{\alpha}{2}kL + \frac{3}{2}\frac{1}{273}\frac{sS}{1 + \frac{3}{2}\frac{\Theta}{273}}\right]\theta^2.$$

Zur Abkürzung möge der in der ersten Parenthese stehende Ausdruck mit A, der in der zweiten stehende mit B bezeichnet werden. Man erhält dann durch Integration:

$$t = \frac{C}{A}\left[\log\frac{\theta_1}{\theta} - \log\frac{1 + \frac{B}{A}\theta_1}{1 + \frac{B}{A}\theta}\right]. \tag{7}$$

Zur Berechnung von B und A aus L und S genügt offenbar die angenäherte Rechnung.

Um zunächst zu zeigen, inwieweit diese Formel geeignet ist, den Verlauf der Abkühlung darzustellen, führe ich hier eine Tabelle an, welche für zwei Beispiele: 1. Gefäss I mit Luft von Atmosphärendruck und 2. bestes Vacuum, die vom Theilstriche 100 der Thermometerscala bis zu den Theilstrichen 80, 60, 40, 20, 0 gemessenen Abkühlungszeiten, sowie die nach der angenäherten und der strengeren Formel berechneten Werthe derselben und die Differenzen zwischen Rechnung und Beobachtung ersichtlich macht.

Luft bei Atmosphärendruck.

Scala	t beob.	t ber. I	Δ_I	t ber. II	Δ_{II}
80	25,3	26,1	+ 0.8	25,4	+ 0,1
60	54,4	55,9	+ 1,5	54,8	+ 0,4
40	89,2	90,7	+ 1,5	89,4	+ 0,2
20	131,3	132,1	+ 0,8	131,3	0
0	184,0	184,0	0	184,0	0

Vacuum.

Scala	t beob.	t ber. I	Δ_I	t ber. II	Δ_{II}
80	105,1	111,9	+ 6,8	105,4	+ 0,3
60	228,4	239,6	+11,2	228,5	+ 0,1
40	376,4	387,3	+10,9	375,9	− 0,5
20	557,9	566,7	+ 8,8	557,2	− 0,7
0	789,0	789,0	0	789,0	0

Man sieht, dass die Differenzen gegen das einfache Abkühlungsgesetz (3) nicht unerheblich sind; und zwar sind sie desto grösser, je mehr die Leitung gegen die Strahlung zurücktritt, was ja selbstverständlich ist, da der Temperaturcoefficient bei der Strahlung grösser ist als jener bei der Wärmeleitung.

Dagegen stimmt die mit Hinzuziehung des quadratischen Gliedes abgeleitete Formel in befriedigender Weise mit den Resultaten überein.

Bei obiger Rechnung war die Vergleichstemperatur Θ, der entsprechend k und s gewählt werden, so angenommen, dass die beobachtete Gesammtabkühlungszeit erhalten wurde. Wenn aber Θ beliebig festgesetzt ist, so kann, wie aus Formel (3) und (7) erhellt, die nach der einfacheren Formel berechnete Gesammtabkühlungszeit auf die genauere Formel reducirt werden mittels Division durch den Ausdruck

$$\frac{\varkappa L + \sigma S}{A}\left[1 - \log\frac{\theta}{\theta_1}\log\frac{1+\frac{B}{A}\theta_1}{1+\frac{B}{A}\theta}\right].$$

Wenn nun hierin für Θ das arithmetische Mittel zwischen Anfangs- und Endtemperatur genommen wird, d. i. 34°, so ergiebt die Rechnung, dass die durch die Reduction bewirkte Correctur nur Bruchtheile eines Procentes beträgt. Da überdies für diese Untersuchung nicht die absoluten, sondern die relativen Werthe der Gesammtabkühlungszeiten in Betracht kommen, bei denen die Correctur noch geringer wird, so kann man dieselbe ganz vernachlässigen.

Dagegen würden grössere Fehler verursacht werden, wenn man die zweite Vereinfachung beibehalten würde, welche bei Berechnung der Formel (2) eingeführt wurde und welche darin bestand, dass nur derjenige Theil des Wärmeleitungsstromes

berücksichtigt wurde, welcher von dem cylindrischen Theile des Thermometers ausgeht.

In Wirklichkeit wird der Gesammtstrom L nahe gleich sein der Summe von L_c und dem Strome $L_\varkappa$, welcher zwischen den abgerundeten Thermometerenden, die man angenähert als Halbkugeln ansehen kann, und der cylindrischen Hülle stattfindet, wenn man vorerst von den durch den Stiel verursachten Unregelmässigkeiten absieht.

Denkt man sich die beiden Enden zusammengefasst, so kann man $L_\varkappa$ als nahezu identisch ansehen mit der Strömung zwischen einer Kugelfläche und einem dieselbe umgebenden Cylinder, welchen wir der Einfachheit wegen als unendlich lang ansehen, was in Anbetracht der Länge der benutzten Gefässe wohl gestattet ist. Die genaue Berechnung dieser Strömung, die für den Fall $\gamma = 0$ identisch ist mit der Bestimmung der Capacität einer Kugel innerhalb eines Cylinders, würde eine schwierige und langwierige Untersuchung erfordern; in unserem Falle aber genügt ein Näherungswerth, da $L_\varkappa$ überhaupt nur höchstens 20 Proc. des gesammten L ausmacht; zu diesem Zwecke suche ich einen oberen und einen unteren Grenzwerth zu bestimmen, indem ich Rayleigh's Methode benutze.[1])

Eine untere Grenze wird erhalten, wenn man sich das leitende Medium — hier das Gas — durch unendlich dünne Schichten isolirenden Materials zertheilt denkt, sodass die Stromfäden vorgeschriebene Bahnen erhalten, und den Gesammtstrom aus diesen Theilströmen zusammensetzt. Als solche Schichten wähle ich die Ebenen und Kegel, durch deren Schnitt mit einer Kugelfläche die Meridiane und Parallelkreise gebildet werden, lasse den Strom also radial verlaufen, wie bei Strömung zwischen Kugelschalen.

Dann ist, wenn φ den Polabstand bezeichnet:

$$(\theta - \theta_0) L_\varkappa = -4\pi \int_0^{\frac{\pi}{2}} \varrho^2 \frac{\partial \vartheta}{\partial \varrho} \sin\varphi \, d\varphi .$$

Der unter dem Integralzeichen stehende Ausdruck muss für ein bestimmtes φ unabhängig vom Radius sein, also:

1) Maxwell's Lehrbuch d. Electricität. p. 442.

$$\varrho^2 \frac{\partial \vartheta}{\partial \varrho} = \text{const.} = -a,$$

und durch Integration:

$$\vartheta = \frac{a}{\varrho} + b,$$

wobei a und b noch Functionen von φ sein werden. Zur Bestimmung derselben dienen nach Formel (1) die Grenzbedingungen:

$$\vartheta_{\varrho = \frac{R}{\sin\varphi}} - \theta_0 = -\gamma \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial \varrho}\right)_{\varrho = \frac{R}{\sin\varphi}} \sin\varphi = \gamma \frac{a \sin^3\varphi}{R^2}$$

$$\theta - \vartheta_r = -\gamma \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial \varrho}\right)_{\varrho = r} = \gamma \frac{a}{r^2}.$$

Aus diesen Formeln folgt:

$$L_\varkappa = 4\pi \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{\sin\varphi \, d\varphi}{\frac{1}{r} - \frac{\sin\varphi}{R} + \frac{\gamma}{r^2} + \gamma \frac{\sin^3\varphi}{R^2}}.$$

Die Integration wird vereinfacht und der Werth des Integrals nur wenig verändert, wenn man $\sin^3\varphi$ durch $\sin\varphi$ ersetzt, was erlaubt ist, da L_k dadurch noch verkleinert wird; dann wird

$$L_\varkappa = \frac{4\pi r}{1 + \gamma/r} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{\sin\varphi \, d\varphi}{1 - B\sin\varphi},$$

wenn zur Abkürzung

$$\frac{r(1 - \gamma/R)}{R(1 + \gamma/r)} = B$$

gesetzt wird.

Das Integral kann zerlegt werden in

$$\int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{\sin\varphi \, d\varphi}{1 - B\sin\varphi} = \frac{1}{B} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \left[\frac{1}{1 - B\sin\varphi} - 1\right] d\varphi = -\frac{\pi}{2B} + \frac{1}{B} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{d\varphi}{1 - B\sin\varphi}.$$

Das letzte Integral ist identisch mit:

$$\int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{d\varphi}{1 - B\cos\varphi} = \frac{2}{\sqrt{1-B^2}} \operatorname{arctg}\left(\sqrt{\frac{1+B}{1-B}}\operatorname{tg}\frac{\varphi}{2}\right)_0^{\frac{\pi}{2}},$$

also nach Einsetzen der Grenzen:

$$L_\varkappa = \frac{2\pi R}{1-\gamma/R}\left[\frac{4}{\sqrt{1-B^2}} \operatorname{arctg}\sqrt{\frac{1+B}{1-B}} - \pi\right]. \tag{8}$$

Schwieriger ist die Bestimmung eines oberen Grenzwerthes, welcher nicht gar zu gross wäre.

Offenbar wird die wirkliche Strömung zwischen Kugel und Cylinder geringer sein, als zwischen der Kugel und einer concentrischen Hohlkugel vom Radius des Cylinders; für diesen oberen Grenzwerth ergiebt sich analog dem Vorhergehenden der Werth:

$$L_\varkappa = \frac{4\pi}{\frac{1}{r} - \frac{1}{R} + \gamma\left(\frac{1}{r^2} + \frac{1}{R^2}\right)}. \tag{9}$$

Die Grenzen (8) und (9) genügen zur Bestimmung der Strömung im weiteren Gefässe, da ihre Differenz ca. 8 Proc. ihres Werthes oder einem Maximalfehler von ca. ± 1 Proc. in der Grösse von L entspricht, aber nicht für das kleinere Gefäss, wo der Maximalfehler fast 5 Proc. betragen könnte.

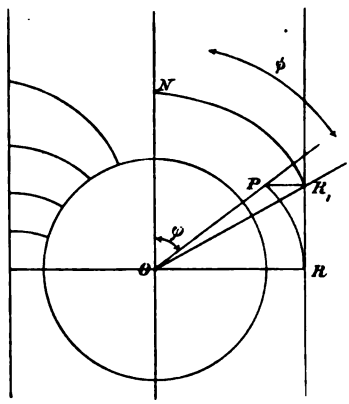


Fig. 2.

Rayleigh's Methode, die darin besteht, den Raum zwischen Kugel und Cylinder durch unendlich dünne Schichten von leitendem Material in schalenförmige Körper zu zerlegen, und den Widerstand dieses Systems zu berechnen, welcher natürlich kleiner sein muss als der wirkliche, lässt sich schwer auf unseren Fall übertragen, wo an der Oberfläche noch ein variabler Temperatursprung besteht.

Für diesen Fall finde ich nun eine etwas bessere Näherung als Formel (9) durch folgende Ueberlegung: Die Stromlinien werden in der oberen Hälfte jedenfalls nach oben zu convex sein (siehe linke Seite der Fig. 2); man wird deshalb sämmtliche Strombahnen auffangen und in jeder den Strom vermehren, wenn man an Stelle des Cylinders zwei Kugelcalotten setzt, die in der Art sich überdecken, wie es die rechte Seite der Fig. 2 zeigt. Die innere, mit dem Radius R gezogene, reicht von R bis zu einem beliebigen Punkte P, dem der Polwinkel φ entspricht, die äussere beginnt an dem Punkte R_1, wo die Cylinderoberfläche von dem vom Punkte P aus gezogenen Perpendikel geschnitten wird, und reicht bis zum Pole N.

Die Summe der — theilweise sich überdeckenden — Strömung in NOR_1 und POR ergiebt den gesuchten oberen Grenzwerth, welcher bei dem obwaltenden Radienverhältniss für gewisse φ kleiner ist als der Werth (9). Eine günstige Grösse des Winkels φ ist z. B. $\varphi = 60^0$.

Dies giebt also als obere Grenze gemäss Formel (9):

$$(10)\quad L_\varkappa = 4\pi\left[\frac{\cos\varphi}{\frac{1}{r}-\frac{1}{R}+\gamma\left(\frac{1}{r^2}+\frac{1}{R^2}\right)} + \frac{1-\cos\psi}{\frac{1}{r}-\frac{1}{R_1}+\gamma\left(\frac{1}{r^2}+\frac{1}{R_1^2}\right)}\right],$$

wobei

$$\operatorname{tg}\psi = \frac{1}{\cos\varphi}$$

und

$$R_1 = R\frac{\cos\varphi}{\cos\psi}.$$

Ich verwendete die noch etwas günstigere Zerlegung in vier Stücke, und zwar mit den Winkeln $\varphi_1 = 80^0$, $\varphi_2 = 70^0$, $\varphi_3 = 60^0$, $\varphi_4 = 0^0$, und nahm dann für $L_\varkappa$ das arithmetische Mittel zwischen dem so erhaltenen oberen Grenzwerthe (10) und dem unteren Werthe (8). Dann beträgt die Unsicherheit in L für $\gamma = 0$ noch $\pm$ 1.6 Proc.; sie wird aber mit wachsendem γ viel kleiner, da sich dann die beiden Werthe einander rasch nähern.

Zu $\varkappa L_\varkappa$ ist aber ferner noch eine Correctionsgrösse $\varkappa' A$ hinzuzufügen, um dem Umstande Rechnung zu tragen, dass auch durch den Stiel eine Wärmemenge entweicht, welche trotz seines geringen Querschnittes wegen des relativ grossen

Leitungsvermögens des Glases nicht unerheblich ist. Eine angenäherte Schätzung derselben erhält man, wenn man den Stiel als Stab auffasst, dessen Temperatur in jedem Querschnitt constant ist, und der an einem Ende auf constanter Temperatur erhalten wird, aber von der Oberfläche weg durch Leitung und Strahlung Wärme verliert.

Dann muss der Ueberschuss des Wärmestromes in x über jenen in $x + dx$ (die Stielaxe als X-Axe genommen) gleich sein der auf der Strecke dx der Oberfläche abgeleiteten und ausgestrahlten Wärme, also mit Zuhülfenahme von (5):

$$\varkappa' \varrho^2 \pi \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial x^2} = \frac{2\pi\varkappa\vartheta}{\log\frac{R}{\varrho} + \gamma\left(\frac{1}{R} + \frac{1}{\varrho}\right)} + 2\pi\sigma\vartheta ,$$

wo $\varkappa'$ den Wärmeleitungscoefficienten des Glases, σ die Strahlungsconstante und ϱ den Stielradius bedeutet.

Setzen wir zur Abkürzung:

$$\frac{2}{\varkappa'\varrho^2}\left[\frac{\varkappa}{\log\frac{R}{\varrho} + \gamma\left(\frac{1}{R} + \frac{1}{\varrho}\right)} + \varrho\sigma\right] = \alpha^2 ,$$

so wird die Lösung:

$$\vartheta = Ae^{\alpha x} + Be^{-\alpha x} .$$

Der im Punkte $x = 0$, wo der Stiel an das Thermometergefäss ansetzt, durchgehende Wärmefluss ist

$$(\theta - \theta_0)\varkappa' A = \varkappa'\varrho^2\pi\left(\frac{\partial\vartheta}{\partial x}\right)_{x=0} = \varrho^2\varkappa'\pi\alpha(A - B).$$

Wird die Temperatur des Thermometers $= \theta$, jene des Stöpsels, welche übrigens, wie sich leicht berechnen lässt, bei meinem Apparate ganz ohne Einfluss war, gleich θ_0 gesetzt, so erhält man $A - B = \theta - \theta_0$ und

$$(11) \qquad \varkappa' A = \pi\varrho\sqrt{2\varkappa'}\sqrt{\frac{\varkappa}{\log\frac{R}{\varrho} + \gamma\left(\frac{1}{\varrho} + \frac{1}{R}\right)} + \sigma\varrho} .$$

Für $\varkappa'$ nahm ich einen Mittelwerth aus dem Leitungscoefficienten für Glas und Quecksilber mit Berücksichtigung des Querschnittverhältnisses des Stieles und der Capillare ($\varkappa' = 0{,}00294$) für σ den aus einer Bestimmung von **Grätz** herrührenden Werth $\sigma = 0{,}000\,104$.

Diese Stielleitung ist offenbar von desto grösserem Einflusse, je geringer $\varkappa$ und je grösser γ ist; für das Vacuum, wo die Formel sich auf $\pi \varrho \sqrt{2 \varkappa' \sigma \varrho}$ reducirt, und wo sie auch am genauesten zutreffen wird, beträgt sie fast 5 Proc. des Gesammtwärmeverlustes.

Wenn endlich auch die dritte der früher gemachten vereinfachenden Annahmen fallen gelassen wird, dass nämlich die Glashülle einerseits und das Thermometergefäss andererseits als isotherme Massen betrachtet werden, so werden noch zwei Correctionen nöthig, die erste, um dem Umstande Rechnung zu tragen, dass die Innenfläche der Glashülle nicht die Temperatur 0, sondern eine etwas höhere besitzen wird, und die zweite, um zu berücksichtigen, dass die Temperatur der Oberflächenschichten des Thermometers etwas geringer sein wird, als die durch den Stand des Quecksilberfadens angezeigte Mitteltemperatur.

Zur Ableitung der ersteren Correction genügt die Betrachtung des stationären Zustandes, welcher für den Temperaturunterschied $\Delta\theta$ zwischen Innen- und Aussenfläche der Glashülle die angenäherte Beziehung ergiebt:

$$2\pi\varkappa' R l \frac{\Delta\theta}{\Delta R} = (\varkappa L + \sigma S)\theta .$$

Der wahre Temperaturunterschied zwischen Thermometer und Innenseite des Glasgefässes wird also sein:

$$\theta - \Delta\theta = \theta\left[1 - \frac{(\varkappa L + \sigma S)\Delta R}{2\pi\varkappa' l R}\right] .$$

Aus (2) und (3) folgt, dass man die Correctur schon an t vornehmen kann, indem man die beobachtete Abkühlungszeit um den von $\varkappa$ und γ unabhängigen Werth

$$\frac{1}{2\pi\varkappa' l}\frac{\Delta R}{R} C \log\frac{\theta_1}{\theta}$$

vermindert; hierzu kommt eine analoge Correctionsgrösse, durch welche der Temperaturunterschied zwischen Innen- und Aussenfläche des gläsernen Thermometergefässes berücksichtigt wird.

Zur Berechnung der zweiten Correction muss man auf die ursprüngliche Differentialgleichung für Wärmebewegung in einem Cylinder mit äusserer Wärmeleitung zurückgehen.

Dieselbe lautet:

$$\frac{c s}{\varkappa''}\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\partial^2 \theta}{\partial \varrho^2} + \frac{1}{\varrho}\frac{\partial \theta}{\partial \varrho}$$

und wird erfüllt durch:

$$\theta = C_1 J_0(\alpha_1 \varrho) e^{-\alpha_1 t} + C_2 J_0(\alpha_2 \varrho) e^{-\alpha_2 t} + \ldots, \tag{12}$$

wo J_0 die Bessel'sche Function nullter Ordnung und α den Werth $\alpha^2 \varkappa''/c s$ bezeichnet.

Die Coefficienten C ergeben sich aus den Bedingungen, dass

I. der Wärmestrom für $\varrho = r$ im Gase und in der Thermometersubstanz gleich sei, also

$$2\pi \varkappa'' r l \left(\frac{\partial \theta}{\partial \varrho}\right)_r = (\varkappa L + \sigma S)\theta;$$

II. zur Zeit $t = 0$ die Temperatur im ganzen Querschnitt gleich einer Constanten $= M$ sei (in den Versuchen ca. 90°).

Aus (I) folgt, wenn zur Abkürzung

$$\frac{\varkappa L + \sigma S}{2\pi \varkappa'' r l} = b$$

gesetzt wird, für jedes a:

$$a_n J'(a_n r) + b J(a_n r) = 0. \tag{13}$$

Die Wurzeln dieser Gleichung geben die Werthe der a und daraus folgen die entsprechenden α.

Aus (II) bestimmen sich die C mittels der Formel[1])

$$C_n = \frac{M}{B}\int_0^r J_0(\alpha_n \varrho)\, d\varrho, \quad \text{wo } B = \frac{(a_n^2 + b^2) r^2}{2 a_n^2}\left[J_0(a_n r)\right]^2$$

bedeutet.

Durch partielle Integration und Einführung der Differentialgleichung für die J reducirt sich das bestimmte Integral auf:

$$\int_0^r J_0(a_n \varrho)\, d\varrho = -\frac{r}{a_n} J_0'(a_n r)$$

und C_n wird gleich

$$\frac{2Mb}{(a_n^2 + b^2) J_0(a_n r) r}.$$

---

1) Heine, Kugelf. II, p. 213.

Die Temperatur $[\theta]$, welche das Thermometer angiebt, ist eine Mitteltemperatur über den ganzen Querschnitt

$$[\theta] = \frac{4b^2M}{r^2}\left[\frac{e^{-a_1^2 t}}{a_1^2(a_1^2+b^2)} + \frac{e^{-a_2^2 t}}{a_2^2(a_2^2+b^2)} + \cdots\right].$$

Davon wird nach sehr kurzer Zeit nur mehr das erste Glied übrig bleiben; dementsprechend wird die Temperatur an der äusseren Oberfläche (für $\varrho = r$)

$$\theta = \frac{2Mb}{r^2(a_1^2+b^2)} e^{-a_1^2 t}$$

und der Unterschied zwischen diesen beiden:

$$\Delta\theta = [\theta]\left[1 - \frac{a_1^2 r}{2b}\right]. \tag{14}$$

Setzt man in die Gleichung (13) die Reihenentwickelung

$$J_0(z) = 1 - \frac{z^2}{2^2} + \frac{z^4}{2^2.4^2} - \frac{z^6}{2^2.4^2.6^2} + \cdots,$$

so erhält man mit Vernachlässigung der Glieder höherer Ordnung der Kleinheit:

$$1 - \frac{a_1^2 r}{2b} = \frac{rb}{2} = \frac{\varkappa L + \sigma S}{4\pi\varkappa'' l}.$$

Ebenso wie oben erwähnt wurde, kann auch diese Correctur an t vorgenommen werden, indem man den Ausdruck

$$\frac{1}{4\pi\varkappa'' l} C \log\frac{\theta_1}{\theta}$$

davon subtrahirt. [1])

Die drei zuletzt berechneten, an t anzubringenden Correctionsgrössen sind natürlich von desto grösserem Einflusse, je kürzer die Abkühlungszeit ist; während sie im Vacuum nur 0,5 Proc. betragen, bilden sie beim Wasserstoff im Gefäss I ca. 13 Proc. des Werthes von t. Für eine absolute Bestimmung von $\varkappa$ wäre dies ein bedenklicher Umstand, hier aber, wo die relativen Werthe in Betracht kommen, kann dadurch nur eine geringe Unsicherheit hervorgerufen werden.

Mit Rücksicht auf die im Vorhergehenden entwickelten Formeln wurde die Berechnung in folgender Weise vorge-

1) Bei dieser Ableitung ist allerdings der Einfluss der Convectionsströme im Quecksilber, welche dazu beitragen werden die Temperaturdifferenzen auszugleichen, vernachlässigt.

nommen: von dem beobachteten t wurde zuerst die constante Grösse

$$\frac{1}{2\pi l} C \log \frac{\theta_1}{\theta} \left[\frac{1}{\varkappa'}\left(\frac{\Delta r}{r} + \frac{\Delta R}{R}\right) + \frac{1}{2\varkappa''}\right]$$

subtrahirt; dann wurde aus dem so gewonnenen t der Werth (4):

$$\left[\frac{1}{t} - \frac{1}{t_S}\right] C \log \frac{\theta_1}{\theta}$$

berechnet — wobei natürlich auch für t_S der vollständig corrigirte Werth genommen wurde — dann davon die Stielleitung (11):

$$\varkappa' \Lambda = \pi \varrho \sqrt{2\varkappa'} \sqrt{\frac{\varkappa}{\log \frac{R}{\varrho} + \gamma\left(\frac{1}{\varrho} + \frac{1}{R}\right)}} + \sigma\varrho$$

und die Kugelendenleitung (8), (10):

$$\varkappa L_\varkappa = 2\pi\varkappa \left\{ \frac{R}{R-\gamma} \left[\frac{2}{\sqrt{1-B^2}} \operatorname{arctg} \sqrt{\frac{1+B}{1-B}} - \frac{\pi}{2}\right] + \sum_{n=1}^{n=4} \frac{\cos\varphi_n - \cos\psi_{n-1}}{\frac{1}{r} - \frac{1}{R_{n-1}} + \gamma\left(\frac{1}{r^2} + \frac{1}{R_{n-1}^2}\right)} \right\}$$

subtrahirt, und das auf diese Weise erhaltene corrigirte $\varkappa L$ in die Formel (6):

$$\gamma = \frac{\log \frac{R}{r}}{\frac{1}{R} + \frac{1}{r}} \left[\frac{\varkappa L_0}{\varkappa L} - 1\right]$$

eingesetzt, woraus sich der gesuchte Temperatursprungcoefficient γ ergab.

IV. Resultate.

Die im Folgenden mitgetheilten Abkühlungszeiten sind Mittel aus 2—7 Versuchen, welche zu verschiedenen Malen bei fast gleichen Drucken ausgeführt wurden und sehr gut miteinander übereinstimmten; die mittlere Grösse der Beobachtungsfehler war fast immer kleiner als $^1/_2$ Proc. des Werthes, und es ergaben sich auch keine grösseren Differenzen, wenn frisches Gas eingelassen war, oder wenn der Apparat stundenlang ruhig gestanden hatte. Nur bei den ganz niedrigen Drucken von

der Grössenordnung 0,001 mm waren die Beobachtungen schwankender, was wohl darauf beruht, dass die Druckmessung dabei schon unsicher ist, und dass der Einfluss des Quecksilberdampfes bemerklich wird. Letzterer ist in den vorliegenden Druckangaben nicht berücksichtigt, da ich die unter 0,01 mm Druck liegenden Werthe hier nur der Vollständigkeit halber anführe, aus ihnen aber keine Consequenzen ziehe, denn die theoretische Betrachtungsweise lässt sich überhaupt auf dieselben nicht mehr anwenden, da die mittlere Weglänge der Gasmolecüle dabei grösser ist als die Dicke der Gasschicht. Eine eingehendere Untersuchung dieses Theiles der Phänomene muss einer späteren Arbeit vorbehalten bleiben.

Folgende Tabelle p. 124 u. 125 enthält in der obersten Zeile diemit der früher erwähnten kleinen Correction wegen des Thermometerfehlers versehenen Abkühlungszeiten (vom Theilstrich 100 auf 0 der Thermometerscala), in der zweiten den dabei beobachteten Druck, in der dritten die nach O. E. Meyer berechneten mittleren Weglängen. Die bei höherem Drucke beobachteten, normalen Abkühlungszeiten, bei welchen Convectionsströme und Temperatursprung keinen Einfluss haben, sind mit einem Sternchen bezeichnet.

In der vierten Zeile folgen die darauf bezogenen relativen scheinbaren Wärmeleitungscoefficienten (vgl. Bemerkung zu Formel (6)), in der fünften die daraus berechneten Temperatursprungcoefficienten γ, und in der sechsten das Verhältniss derselben zu den mittleren Weglängen.

Um auch eine Uebersicht der numerischen Correctionsrechnungen zu ermöglichen, habe ich die dabei hauptsächlich in Betracht kommenden Grössen im Folgenden zusammengestellt.

Die wegen der Temperaturdifferenzen innerhalb der Glashülle sowie des Thermometergefässes an t anzubringende Correctur war zufällig für beide Gefässe, somit für sämmtliche Beobachtungen gleich gross, nämlich 4,87 sec. Der corrigirte Werth von $1/t_S$ betrug 0,0012233. Daraus ergaben sich folgende Werthe p. 126 für die nach p. 122 berechneten Ausdrücke

$$\left(\frac{1}{t} - \frac{1}{t_S}\right) C \log \frac{\theta_1}{\theta}, \quad \varkappa' \Lambda \text{ und } \varkappa L_\varkappa.$$

Luft im Gefäss I.

t	184,0	184,05*	187,8	190,5	202,4	227,5	255,8	320,0	411,1	552,8	644,1	716,2	763,5	sec
p	710	41,0	4,74	2,57	0,90	0,371	0,213	0,095	0,0466	0,0173	0,0086	0,0039	0,0013	mm
λ	.		0,00161	0,00297	0,00847	0,0205	0,0358	0,0802	0,164	0,441	0,886	1,93	5,86	cm
$\frac{L}{L_0}$		1,00	0,973	0,954	0,876	0,741	0,621	0,481	0,267	0,122	0,0641	0,0290	0,00945	
γ			0,00271	0,00469	0,0136	0,0337	0,0587	0,127	0,264	0,690	1,41	3,23	10,1	cm
$\frac{\gamma}{\lambda}$			1,69	1,58	1,61	1,64	1,64	1,58	(1,61)	(1,57)	(1,59)	(1,67)	(1,72)	

Luft im Gefäss II.

t	311	380	380,2*	383,7	388,4	398,5	416,5	443,9	509,8	545,8	628,2	698,7	sec
p	770	211	37,9	1,72	0,80	0,34	0,163	0,086	0,033	0,024	0,010	0,0043	mm
λ				0,00443	0,00953	0,0224	0,0468	0,0886	0,231	0,322	0,726	1,76	cm
$\frac{L}{L_0}$			1,00	0,983	0,962	0,917	0,841	0,736	0,524	0,428	0,249	0,126	
γ				0,00784	0,0175	0,0398	0,0832	0,158	0,398	0,586	1,33	3,04	cm
$\frac{\gamma}{\lambda}$				1,66	1,84	1,78	1,78	1,78	1,72	1,82	1,83	(1,73)	

Wasserstoff im Gefäss I.

t	36,8	36,82*	40,0	43,85	50,65	74,39	136,0	237,2	380,8	568,4	679,0	sec
p	758	70	10,0	4,39	2,20	0,821	0,243	0,0988	0,0387	0,0187	0,00583	mm
λ			0,00141	0,00321	0,00641	0,0172	0,0580	0,144	0,364	1,08	2,42	cm
$\frac{L}{L_0}$		1,00	0,903	0,807	0,679	0,428	0,205	0,0971	0,0439	0,0157	0,00656	
γ			0,0103	0,0230	0,0456	0,129	0,374	0,896	2,10	6,03	14,6	cm
$\frac{\gamma}{\lambda}$			7,30	7,16	7,12	7,48	6,45	6,22	(5,76)	(5,86)	(6,04)	

Wasserstoff im Gefäss II.

t	94,6	94,47*	98,28	105,8	120,3	162,0	244,2	273,3	384,6	421,4	546,4	633,9	688,1	sec
p	760	37,9	5,25	1,67	0,676	0,26	0,10	0,078	0,0367	0,0288	0,0139	0,00687	0,00447	mm
λ			0,00268	0,00844	0,0209	0,0548	0,140	0,180	0,384	0,489	1,01	2,05	3,15	cm
$\frac{L}{L_0}$		1,00	0,957	0,881	0,760	0,530	0,306	0,259	0,144	0,120	0,0606	0,0332	0,0200	
γ			0,0197	0,0594	0,139	0,388	0,997	1,26	2,61	3,23	6,80	12,7	21,5	cm
$\frac{\gamma}{\lambda}$			7,34	7,04	6,67	7,07	7,14	7,01	6,80	6,60	(6,70)	(6,19)	(6,82)	

Luft im Gefäss I.

$10^7 \cdot \left(\frac{1}{t} - \frac{1}{t_S}\right) C \log \frac{\theta_1}{\theta}$	70075*	68284	66955	61738	52559	44413	31857	19914	9676	5485	2985	1526
$10^7 \cdot \varkappa' A$	1676*	1664	1658	1626	1563	1500	1375	1224	1052	957	889	855
$10^7 \cdot \varkappa L$	9328*	9119	8968	8352	7239	6210	4503	2896	1388	740	385	113

Luft im Gefäss II.

$10^7 \cdot \left(\frac{1}{t} - \frac{1}{t_S}\right) C \log \frac{\theta_1}{\theta}$	23172*	22777	22256	21180	19393	16957	12176	10057	6127	3506
$10^7 \cdot \varkappa' A$	1285*	1278	1272	1246	1219	1174	1082	1042	957	901
$10^7 \cdot \varkappa L_\varkappa$	4695*	4589	4449	4170	3723	3137	2079	1653	894	439

Wasserstoff im Gefäss I.

$10^6 \cdot \left(\frac{1}{t} - \frac{1}{t_S}\right) C \log \frac{\theta_1}{\theta}$	48364*	43808	39286	33158	21164	10296	4954,3	2310,5	886,4	418,2
$10^6 \cdot \varkappa' A$	392*	383	371	351	301	228	172,5	222,8	80,7	33,7
$10^6 \cdot \varkappa L_\varkappa$	6530*	6000	5455	4689	3120	1580	757,6	358,3	129,8	54,2

Wasserstoff im Gefäss II.

$10^6 \cdot \left(\frac{1}{t} - \frac{1}{t_S}\right) C \log \frac{\theta_1}{\theta}$	15980*	15248	13965	11958	8266,7	4751,8	4023,5	2267,7	1893,5	1002,3	589,4	386,9
$10^6 \cdot \varkappa' A$	271*	265	255	237	201,2	161,1	151,1	125,8	118,2	103,1	94,9	90,4
$10^6 \cdot \varkappa L_\varkappa$	3287*	3095	2770	2282	1475,7	795,3	656,4	353,9	289,3	146,7	81,1	48,2

Zuerst möge noch untersucht werden, mit welcher Genauigkeit sich die Bestimmung und Elimination der Strahlung bewerkstelligen lässt. Für die Abkühlungszeiten, welche bei höheren Drucken ungefähr im Verhältniss von 1 : 3 : 6 : 10 standen, fand ich im besten Vacuum:

Wasserstoff im Gefässe I: 790,1 sec
„ „ „ II: 789,1 sec
Luft „ „ I: 790,8, 790,1 sec
„ „ „ II: 787,7, 788,2 sec.

Somit lässt sich ein Einfluss des Gases oder der Dimensionen des Gefässes kaum nachweisen, was dafür spricht, dass hier fast nur mehr Strahlung vorhanden war; allerdings könnte man ersteren Umstand darauf zurückführen, dass dabei, wie früher auseinandergesetzt wurde, das Gas durch Quecksilberdampf ersetzt war, und letzteren darauf, dass bei den allergrössten Verdünnungen, wo die mittlere Weglänge sehr gross ist gegenüber den Dimensionen der Gefässe, die Wärmeleitung, wie die Gastheorie ergiebt, von denselben unabhängig sein müsse.

Nun erhöhte sich aber bei Versilberung des Gefässes I und des Thermometers die Abkühlungszeit mit Luft als Füllung bei 40,4 mm Druck auf 229,0 sec und im Vacuum auf 6807 sec. Dabei konnte also Wärmeleitung und Strahlung zusammen nur ca. 12 Proc. des früheren Werthes, also nur 2,7 Proc. der ursprünglichen Grösse (bei höherem Druck) betragen, und auch hiervon musste, wie früher erwähnt, bei weitem das Meiste der Strahlung zuzuschreiben sein, sodass thatsächlich die Wärmeleitung in diesem Vacuum zu vernachlässigen ist.

Eine zweite Probe für diese Berechnungsart ist die Vergleichung des Verhältnisses des beobachteten normalen Wärmestromes L_0 in den beiden Gefässen mit dem Verhältnisse, wie es sich aus den Dimensionen nach Formel (5a) berechnen lässt. Ersteres ist bei Luft 3,44, letzteres 3,46, was angesichts der Schwierigkeit der genauen Messung der Dimensionen des Thermometers und der Berechnung der Correctionen wegen der zugerundeten Thermometerenden und des Stieles als sehr befriedigende Uebereinstimmung angesehen werden kann. Grösser ist die Abweichung bei den aus den Versuchen mit Wasserstoff abgeleiteten Werthen 3,34, diese sind eben wegen

der gar zu kurzen Dauer der Abkühlungszeit für die Bestimmung des $\varkappa$ nicht günstig, bezüglich der Grösse von γ ist dies jedoch nur von geringem Einfluss.

Wenden wir uns nun zur Prüfung der früher auseinandergesetzten Hypothese bezüglich des Temperatursprunges.

Die Vergleichung der Werthe des scheinbaren Leitungscoefficienten in den beiden Gefässen lehrt sofort, dass die Vermehrung der Abkühlungszeit bei diesen niedrigen Drucken sich nicht durch eine Verminderung des Leitungsvermögens $\varkappa$ der Gase erklären lässt — für welches übrigens nach der kinetischen Gastheorie gar kein Grund vorläge[1]) — denn dieses müsste ja bei gleichen Drucken in den beiden Gefässen denselben Werth haben, während thatsächlich der Coefficient z. B. für Luft bei 0,04 mm Druck in dem kleinen Gefässe ca. 3 mal so gross ist als in dem grösseren Gefässe.

Noch auffallender ist dies bei Wasserstoff.

Dagegen zeigt sich, dass die für γ/λ abgeleiteten Werthe thatsächlich — wenigstens sehr annähernd — vom Drucke unabhängig sind und in den beiden Gefässen nahezu denselben Werth haben:

Mittelwerth[2]) für

	Luft	Wasserstoff
Gefäss I	1,62	6,96
Gefäss II	1,78	6,96

Die Abweichungen erfolgen unregelmässig und dürften grösstentheils auf Fehler bei der Druckbestimmung zurück-

1) Vorausgesetzt, dass die specifische Wärme constant bleibt.

2) Hätte man die Rechnung nach den Formeln (4) und (6) ohne Berücksichtigung der Correctionsglieder durchgeführt, so hätte man folgende Mittelwerthe erhalten:

	Luft	Wasserstoff
Gefäss I	1,53	6,57
Gefäss II	1,90	7,06

zuführen sein, welche überhaupt schwieriger ist als die Zeitmessung.

Die in Klammern eingeschlossenen Zahlen gehören Drucken an, bei welchen die mittlere Weglänge schon so gross ist, dass man für diesen Fall die Theorie nicht mehr strenge anwenden kann; sie scheinen — wenigstens beim Wasserstoff — eine Abnahme mit wachsender Verdünnung zu zeigen, wie ja auch der Gastheorie zufolge zu erwarten ist.

Immerhin muss die Uebereinstimmung dieser Zahlen sehr bemerkenswerth erscheinen, wenn man bedenkt, dass durch Berücksichtigung dieses einfachen Gesetzes für den Temperatursprung sich Beobachtungen an zwei Apparaten erklären lassen, bei denen die Dicke der ins Spiel kommenden Gasschichten wie 1 : 5 variirte, und bei welchen der Druck bis unter 0,001 mm sank, wo dann der scheinbare Wärmeleitungscoefficient in einem Falle nur mehr den 150ten Bruchtheil des normalen beträgt.

Auffallend ist der grosse Werth des Temperatursprungcoefficienten für Wasserstoff. Während Kundt und Warburg bezüglich der inneren Reibung fanden, dass der Gleitungscoefficient für Wasserstoff und Luft annähernd dasselbe Vielfache der mittleren Weglänge beträgt, ist er hier für ersteren fast das 7fache, für Luft nur das 1,7fache.

Ich vermuthe, dass der Grund darin liegt, dass die Wasserstoffmolecüle wegen ihrer geringen Masse auch einen geringen Theil ihrer lebendigen Kraft beim Zusammenstoss mit den Molecülen des festen Körpers austauschen.

Die Resultate nochmals kurz zusammenfassend, kann man also sagen: Während der Wärmeleitungscoefficient im Inneren eines Gases bis zu sehr grosser Verdünnung constant ist, wird bei niedrigen Drucken der durch die Poisson'sche Grenzbedingung verlangte Temperatursprung von Einfluss, welcher — analog der Gleitung der Gase — gleich ist dem Product aus der mittleren Weglänge des Gases und dem constanten Temperatursprungcoefficienten. Als Werth des letzteren ergeben die Versuche

für Luft: $\gamma = 1{,}70\,\lambda$ oder $\gamma = 0{,}0000171\text{ cm} \cdot \frac{760}{p}$

für Wasserstoff: $\gamma = 6{,}96\,\lambda$ oder $\gamma = 0{,}000129\text{ cm} \cdot \frac{760}{p}$.

Dieser Temperatursprung kann natürlich je nach Umständen eine beträchtliche Grösse erreichen; er betrug z. B. für Wasserstoff im Apparate I bereits bei 1 mm Druck ein Viertel der ganzen Temperaturdifferenz, das ist ca. 7°. Bei den grössten Verdünnungen, wenn die Gefässdimensionen klein sind gegenüber der mittleren Weglänge, wird schliesslich die Temperatur des Gases im ganzen Zwischenraume constant und zwar gleich einem Mittelwerthe der beiderseitigen Begrenzungstemperaturen sein.

Die in dieser Arbeit mitgetheilten Versuche wurden im physikalischen Institute der Universität Berlin ausgeführt; es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle dem Leiter desselben, Herrn Professor Warburg, für die Anregung zu dieser Untersuchung und für die vielfachen Rathschläge, die er mir im Laufe derselben zu Theil werden liess, meinen besten Dank auszudrücken.

(Eingegangen 28. November 1897.)

10. *Zur Theorie der anomalen electrischen Dispersion; von P. Drude.*

(Aus den Ber. d. k. sächs. Gesellsch. d. Wissensch., Math.-phys. Klasse, November 1897. Mitgetheilt vom Verfasser.)

Die Thatsache, dass viele Substanzen für electrische Schwingungen schneller Periode eine nicht ihrer Leitfähigkeit entsprechende, sondern anomale Absorption und eine weit kleinere Dielectricitätsconstante, als bei langsamen electrischen Schwingungen, besitzen, ist deshalb so auffallend, weil man zunächst aus Analogie mit den optischen Erscheinungen derartige Anomalien erst bei denjenigen Schwingungsperioden erwarten sollte, welche in der Grössenordnung vergleichbar mit den Eigenschwingungsperioden der Molecüle sind. Nun sind aber die electrischen Schwingungen, bei denen unter Umständen diese Anomalien schon auftreten, noch so langsam, dass man ähnlich langsame Eigenschwingungsperioden der Molecüle für wenig wahrscheinlich halten wird; mindestens ist zu versuchen, wie weit man zu einer den Thatsachen entsprechenden Theorie dieser Erscheinungen auch ohne die Hypothese sehr langsamer Molecular-Eigenschwingungen gelangen kann.

Die Richtung, in welcher ein derartiger Versuch unternommen werden kann, ergiebt sich nun aus einem genaueren Vergleich der Eigenschaften der electrischen und der optischen Anomalie: abgesehen davon, dass beide Erscheinungen in sehr verschiedenen Schwingungsperioden sich abspielen, besteht ein wesentlicher Unterschied in der Breite der Absorptionsbanden. Obwohl für die electrischen Schwingungen die volle Ausdehnung des Absorptionsgebietes noch bei keiner Substanz ermittelt worden ist, so kann man doch schon behaupten, dass das electrische Absorptionsgebiet sich in stetig wechselnder Intensität über ein wesentlich grösseres Gebiet von Wellenlängen erstreckt, als die Absorptionsbanden der optisch anomalen Körper. So konnte ich[1]) bei mehreren Körpern, welche starke

1) P. Drude, Abhandl. d. sächs. Gesellsch. d. Wissensch. Math.-phys. Klasse **23.** p. 1. 1896; Wied. Ann. **58.** p. 1. 1896.

Absorption bei der (in Luft gemessenen) Wellenlänge $\lambda = 75$ cm zeigten, auch merkbare, allerdings schwächere Absorption bei $\lambda = 200$ cm nachweisen.

Vom Standpunkte der Theorie der optischen anomalen Dispersion sind nun die Absorptionsbanden um so breiter, je stärker die Dämpfung der Eigenschwingungen der Molecüle ist. In dieser optischen Theorie nöthigt die Schmalheit der Absorptionsbanden zu der Annahme, dass die Dämpfungsconstante der Eigenschwingungen der Molecüle ziemlich klein ist. Sie gewinnt dadurch Einfluss auf die Erscheinungen nur dann, wenn die Periode der Lichtschwingungen in der Nachbarschaft der Molecular-Eigenschwingungen liegt. Halten wir nun den allgemeinen Standpunkt der Theorie der optischen Anomalie auch hier im electrischen Gebiete fest, so werden wir jedenfalls durch die Breite des Absorptionsgebietes zu der Annahme sehr grosser Dämpfungsconstanten gezwungen. Diese gewinnen dann aber Einfluss auf die Erscheinungen, selbst wenn die Periode der einfallenden Schwingungen sehr viel langsamer ist, als die Eigenschwingungsperiode der Molecüle; ja man kann als extremen Fall letztere als verschwindend annehmen im Vergleich zur Periode der einfallenden Schwingungen.

Dieser extreme Fall deckt sich dann in der Vorstellung mit einer Auffassung, die zuerst in einer Arbeit von Millikan[1]) als ein Gedanke von Nernst ausgesprochen worden ist, nämlich die anomale electrische Dispersion durch Anwesenheit kleiner Bestandtheile gewisser Leitfähigkeit in isolirender Umgebung zu erklären. Es würde dies also eine Beschaffenheit des Körpers sein, die Maxwell[2]) zur mathematischen Darstellung der electrischen Rückstandserscheinungen herangezogen hat.

Nachdem ich schon früher[3]) diesen extremen Standpunkt, nämlich völlige Vernachlässigung der Molecular-Eigenschwingungen, wegen seiner besonderen Einfachheit und grösseren Wahrscheinlichkeit hervorgehoben habe, möchte ich im Folgenden

1) R. Millikan, Wied. Ann. **60.** p. 376. 1897.

2) Cl. Maxwell, Electr. u. Magnetism., deutsch von Weinstein, Berlin 1883, p. 471 ff. Art. 328—330.

3) P. Drude, Wied. Ann. **60.** p. 505. 1897; Zeitschr. f. physik. Chem. **23.** p. 324. 1897.

näher nachweisen, dass man von beiden Ausgangspunkten aus, nämlich aus der allgemeinen Dispersionstheorie und aus der Vorstellung des mit Leitern untermischten Isolators, zu denselben Resultaten geführt wird. Ferner werde ich diese Resultate an der Hand des bisher vorliegenden Beobachtungsmaterials prüfen.

I. Alle Theorien der optischen anomalen Dispersion, sowohl die mechanischen, als die electrische Theorie der Valenzschwingungen, als die Theorie der electrischen Schwingungen in electrisch nicht geladenen Molecülen führen[1]) zu folgender Gleichung für den Brechungsexponenten n einer Substanz und ihren Absorptionsindex[2]) $\varkappa$:

$$(1) \qquad n^2(1-i\varkappa)^2 = \varepsilon_0 + \sum_h \frac{\varepsilon_h}{1 + i\frac{a_h}{T} - \frac{b_h}{T^2}};$$

T bedeutet die Periode der einfallenden Schwingung. Das Σ-Zeichen über den Index h deutet an, dass mehrere Molecülgattungen vorhanden sein können. Die Constante a_h misst die Dämpfung der Molecül-Eigenschwingungen, b_h ist bei fehlender Dämpfung gleich dem Quadrat der Eigenschwingung der betreffenden Molecülgattung.

Nehmen wir letztere als verschwindend an im Vergleich zu den angewandten Perioden T, d. h. setzen wir $b_h = 0$, so entsteht aus (1):

$$(2) \qquad \begin{cases} n^2(1-\varkappa^2) = \varepsilon_0 + \sum \dfrac{\varepsilon_h}{1 + \left(\dfrac{a_h}{T}\right)^2}, \\ 2n^2\varkappa = \sum \dfrac{\varepsilon_h}{1 + \left(\dfrac{a_h}{T}\right)^2} \cdot \dfrac{a_h}{T}. \end{cases}$$

Für sehr kleine Perioden T strebt hiernach n^2 und $\varkappa$ den Grenzwerthen zu:

$$(3) \qquad n^2 = \varepsilon_0, \quad \varkappa = 0 \text{ für } T = 0,$$

---

1) Vgl. z. B. mein Buch: Physik des Aethers p. 527.

2) Der Absorptionsindex $\varkappa$ ist dadurch definirt, dass die Amplitude auf der Strecke von einer Wellenlänge (in der Substanz) im Verhältniss $1 : e^{2\pi\varkappa}$ abnimmt.

für sehr grosse Perioden T den Grenzwerthen:

$$n^2 = \varepsilon_0 + \sum \varepsilon_h, \quad \varkappa = 0 \text{ für } T = \infty. \tag{4}$$

Aus der letzten Gleichung geht hervor, dass der Körper für sehr langsame Wechselzahlen keine Energie vermindernde Einflüsse äussert, d. h. dass wir ihn als electrischen Isolator auffassen. Man könnte leicht die Gleichungen so ergänzen, dass auch die für langsame Stromwechsel als Leiter wirkende Körper inbegriffen würden, indess soll hiervon abgesehen werden, da Ohm'sche Leitfähigkeit bei den Körpern, auf welche schliesslich die Resultate der Rechnung angewandt werden sollen, nicht in Betracht kommt.

Aus (2) folgt, dass $n^2\varkappa$ mehrere Maxima bei verschiedenem T besitzt. Verfolgen wir näher den einfachsten Fall, der vielleicht bei der electrischen Anomalie oft wirklich vorliegt, dass nämlich $n^2\varkappa$ nur ein Maximum besitzt, so giebt es auch nur eine Molecülgattung. Ihre Constanten ε_h, a_h seien ε', a' genannt. Die Gleichungen (2) werden dann, wenn man den Werth, den n^2 für $T = \infty$ annimmt, ε_∞ nennt, d. h. setzt:

$$\varepsilon_\infty = \varepsilon_0 + \sum \varepsilon_h = \varepsilon_0 + \varepsilon', \tag{4'}$$

$$\left\{\begin{aligned} n^2(1-\varkappa^2) &= \varepsilon_0 + \frac{\varepsilon_\infty - \varepsilon_0}{1 + \left(\frac{a'}{T}\right)^2} = \varepsilon_\infty - \frac{\varepsilon_\infty - \varepsilon_0}{1 + \left(\frac{T}{a'}\right)^2}, \\ 2n^2\varkappa &= \frac{\varepsilon_\infty - \varepsilon_0}{1 + \left(\frac{a'}{T}\right)^2} \cdot \frac{a'}{T} = \frac{\varepsilon_\infty - \varepsilon_0}{1 + \left(\frac{T}{a'}\right)^2} \cdot \frac{T}{a'}. \end{aligned}\right. \tag{5}$$

Es sind also jetzt nur drei Constanten für den betrachteten Körper charakteristisch: ε_∞, ε_0 und a'. Die beiden ersteren bedeuten diejenigen Grenzwerthe, denen n^2 diesseits und jenseits des Absorptionsgebietes zustrebt. ε_∞ ist also mit der bei langsamen Stromwechseln oder in electrostatischen Experimenten gültigen Dielectricitätsconstante identisch, ε_0 mit dem Werthe des Quadrates des optischen Brechungsindex, falls wirklich nur ein Absorptionsmaximum für die Schwingungen, die langsamer als die optischen sind, vorhanden ist. Giebt es deren mehrere Maxima, so gelten die Formeln (5) überhaupt nicht mehr, sondern die allgemeinen (2). Falls aber die verschiedenen Absorptionsgebiete genügend weit auseinander liegen, so gelten die Formeln (5) immer noch angenähert.

ε_∞ hat die Bedeutung behalten, ε_0 ist aber dann grösser als das Quadrat des optischen Brechungsindex.

a' bedeutet diejenige Schwingungsdauer T, für welche $n^2(1-\varkappa^2)$ das arithmetische Mittel $\varepsilon_\infty + \varepsilon_0/2$ zwischen den Grenzwerthen ist, während $n^2\varkappa$ für diese Periode a' das Maximum besitzt, nämlich $n^2\varkappa_{\text{Max.}} = \varepsilon_\infty - \varepsilon_0/4$. Die Grösse $n^2(1-\varkappa^2)$ spielt die Rolle der Dielectricitätsconstanten der Substanz bei beliebiger Schwingungsdauer. Wir wollen daher setzen

$$n^2(1-\varkappa^2) = \varepsilon. \tag{6}$$

ε ist directer Messung zugänglich, wenn die Substanz den Zwischenraum zwischen den Platten eines Condensators füllt, z. B. bei der von mir[1]) als zweite bezeichneten Methode[2]), während die dort als Wellenlängenmethode bezeichnete direct den Brechungsexponenten n liefert.

Durch Elimination von a'/T entsteht aus (5):

$$2n^2\varkappa = \sqrt{[\varepsilon_\infty - n^2(1-\varkappa^2)]\,[n^2(1-\varkappa^2) - \varepsilon_0]}, \tag{7}$$

oder wenn man die Bezeichnung (6) benutzt:

$$\frac{2\varkappa}{1-\varkappa^2} = \frac{1}{\varepsilon}\sqrt{(\varepsilon_\infty - \varepsilon)(\varepsilon - \varepsilon_0)}. \tag{8}$$

Man muss also aus bekanntem ε_∞, ε_0 und beobachteter Dielectricitätsconstante ε den Absorptionsindex $\varkappa$ berechnen können, am einfachsten durch die Formeln:

$$\frac{1}{\varepsilon}\sqrt{(\varepsilon_\infty - \varepsilon)(\varepsilon - \varepsilon_0)} = \operatorname{tg}\varphi, \quad \varkappa = \operatorname{tg}\tfrac{1}{2}\varphi. \tag{9}$$

Diese Formel fordert zur Prüfung mit den Beobachtungen sehr auf. Sie wird im dritten Abschnitt angewandt werden.

Die Berechnung der Constanten a' aus den Beobachtungen ergiebt sich am bequemsten mit Hülfe einer der Formeln:

$$a' = T\sqrt{\frac{\varepsilon_\infty - \varepsilon}{\varepsilon - \varepsilon_0}}, \tag{10}$$

$$a' = T\frac{\varepsilon_\infty - \varepsilon}{2n^2\varkappa}, \tag{11}$$

$$a' = T\frac{2n^2\varkappa}{\varepsilon - \varepsilon_0}. \tag{12}$$

---

1) P. Drude, Zeitschr. f. physik. Chem. **23.** p. 324. 1897.

2) Ich habe sie näher auch in Wied. Ann. **61.** p. 416. 1897 auseinander gesetzt.

Umgekehrt stellen sich die Dielectricitätsconstante ε, der Brechungsindex n, der Absorptionsindex $\varkappa$ mit Hülfe der Constanten ε_∞, ε_0, a' dar in folgender Weise:

$$(13)\qquad \left\{\begin{array}{l} \varepsilon = \varepsilon_0 + \dfrac{\varepsilon_\infty - \varepsilon_0}{1 + \left(\dfrac{a'}{T}\right)^2} = \varepsilon_\infty - \dfrac{\varepsilon_\infty - \varepsilon_0}{1 + \left(\dfrac{T}{a'}\right)^2}, \\ n = \sqrt{\dfrac{\eta + \varepsilon}{2}}, \quad \varkappa = \sqrt{\dfrac{\eta - \varepsilon}{\eta + \varepsilon}}, \end{array}\right.$$

wobei η eine Abkürzung ist für

$$\eta = \sqrt{\varepsilon_0^2 + \frac{\varepsilon_\infty^2 - \varepsilon_0^2}{1 + \left(\frac{a'}{T}\right)^2}} = \sqrt{\varepsilon_\infty^2 - \frac{\varepsilon_\infty^2 - \varepsilon_0^2}{1 + \left(\frac{T}{a'}\right)^2}}.$$

Für $\varkappa$ ergiebt sich auch die (oft bequeme) Formel

$$(13\,a)\qquad \varkappa = \frac{\varepsilon_\infty - \varepsilon_0}{\eta + \varepsilon} \cdot \frac{\frac{T}{a'}}{1 + \left(\frac{T}{a'}\right)^2}.$$

Für die numerische Berechnung ist es am bequemsten, nach Berechnung von ε zu bilden:

$$(13\,b)\qquad \frac{2\varkappa}{1 - \varkappa^2} = \frac{\varepsilon_\infty - \varepsilon_0}{\varepsilon} \cdot \frac{\frac{T}{a'}}{1 + \left(\frac{T}{a'}\right)^2} = \operatorname{tg} \varphi.$$

Dann ist

$$\varkappa = \operatorname{tg} \tfrac{1}{2} \varphi.$$

n^2 wird aus ε gefunden nach:

$$n^2 = \frac{\varepsilon}{1 - \varkappa^2}.$$

Für sehr grosse T wird

$$(13')\qquad \varkappa = \frac{a'}{2\,T} \cdot \frac{\varepsilon_\infty - \varepsilon_0}{\varepsilon_\infty},$$

für sehr kleine T:

$$\varkappa = \frac{T}{2\,a'} \cdot \frac{\varepsilon_\infty - \varepsilon_0}{\varepsilon_0}.$$

Hieraus ergiebt sich, dass mit abnehmender Schwingungsdauer T ε und n beständig abnehmen von ε_∞ bis ε_0, dass dagegen $\varkappa$ ein Maximum erreicht bei

$$T = a' \sqrt{\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_\infty}}, \tag{14}$$

und zwar wird dort:

$$\varkappa_{\text{Max.}} = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 + \varepsilon_\infty - 2\sqrt{\varepsilon_0 \varepsilon_\infty}}{\varepsilon_0 + \varepsilon_\infty + 2\sqrt{\varepsilon_0 \varepsilon_\infty}}}, \quad \frac{1}{\varepsilon} = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{\varepsilon_0} + \frac{1}{\varepsilon_\infty}\right). \tag{14'}$$

Die Grösse $n\varkappa$ erreicht ein Maximum bei:

$$T = a' \sqrt{\frac{\varepsilon_\infty + 3\varepsilon_0}{3\varepsilon_\infty + \varepsilon_0}}, \tag{15}$$

und zwar wird dort:

$$n\varkappa_{\text{Max.}} = \frac{1}{2} \frac{\varepsilon_\infty - \varepsilon_0}{\sqrt{2(\varepsilon_\infty + \varepsilon_0)}}. \tag{15'}$$

Bedeutende Absorptionen sind also nur bei den Substanzen zu erwarten, bei denen ε_∞ und ε_0 stark voneinander verschieden sind. Identificiren wir ε_0 mit dem Quadrate des optischen Brechungsindex, so ist daher beim Wasser die allergrösste Absorption zu erwarten. Für $\varepsilon_0 = 1{,}8$ und $\varepsilon_\infty = 81$ folgt bei Wasser aus den Formeln (14') und (15'):

$$\varkappa_{\text{Max.}} = 0{,}74; \quad n\varkappa_{\text{Max.}} = 3{,}08.$$

Bei welchen Schwingungsdauern T aber diese bedeutenden Absorptionen eintreten, kann man aus den bisherigen Beobachtungen noch nicht bestimmen. Bei einer Wellenlänge in Luft von 2 bis 3 cm scheint allerdings nach Versuchen, mit denen ich soeben beschäftigt bin, das Wasser bedeutende Absorption zu besitzen.

Bei den Fettsäuren: Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure unterscheidet sich ε_∞ nur wenig von ε_0. Daher tritt in ihnen trotz Hydroxylgruppe nur geringe Absorption auf.[1]) Trotzdem kann bei derartigen Körpern die Reibungsconstante a' einen bedeutenden Werth besitzen, wie ein Blick auf die Formel (10) lehrt.

Es ist zu bemerken, dass nach der hier entwickelten Theorie keine normale Dispersion des Brechungsindex n bestehen kann, d. h. derselbe kann nicht mit abnehmender Schwingungsperiode T wachsen. Sowie dieses eintritt, versagt also die hier gegebene Theorie, d. h. es macht sich dann doch

1) Vgl. P. Drude, Zeitschr. f. physik. Chem. **23**. p. 319. 1897.

der Einfluss der Eigenschwingungsdauern der Molecüle bemerkbar. Ob es wirklich Substanzen mit normaler electrischer Dispersion besitzt, möchte ich als wahrscheinlich gemacht bezeichnen, aber noch nicht als absolut sicher.[1])

II. Es soll jetzt untersucht werden, zu welchen Resultaten die Vorstellung führt, dass in einem isolirenden Medium der Dielectricitätsconstante ε_1 eingebettet sind Bestandtheile der Dielectricitätsconstante ε_2 und der (nach absolutem electromagnetischem Maasse gemessenen) Leitfähigkeit σ_2. Dabei sollen diese Bestandtheile von so kleinen Dimensionen angenommen werden, dass die Periode ihrer Eigenschwingungen, die streng genommen stets vorhanden sind, falls sich ε_2 von ε_1 unterscheidet, zu vernachlässigen ist gegenüber den Perioden der einfallenden Wellen.

Es ist wohl von vornherein klar, dass diese Vorstellung sich im Princip nicht unterscheidet von der im Abschnitt I benutzten, besonders wenn man die Molecüle als electrisch ungeladen annimmt; ob aber die Resultate ganz identisch ausfallen, bedarf noch der näheren Untersuchung, zumal bei dieser Vorstellung zur Charakterisirung des Körpers vier (oder eventuell fünf, vgl. weiter unten) Constanten vorhanden sind, nämlich ε_1, ε_2, σ_2 und das von den eingelagerten Bestandtheilen eingenommene Volumen, während bei der Vorstellung I nur drei Constanten auftreten. Ausserdem ist es interessant, zu untersuchen, was für Aufschlüsse über jene vier Constanten man aus den Beobachtungen ziehen kann.

Nun ist allerdings zu berücksichtigen, dass die strenge Lösung der hier gestellten Aufgabe mathematisch nur für den Fall vollständig durchzuführen ist, dass die Structur des Körpers eine in Parallelschichten wechselnde ist. Diese Structur besteht in Wirklichkeit jedenfalls nicht, man kann aber wohl allgemeine Schlüsse über das Verhalten eines gemischten Dielectricums aus der Parallelschichtenstructur ziehen, falls die Schichten senkrecht[2]) zu den electrischen Kraftlinien an-

1) Vgl. P. Drude, Zeitschr. f. physik. Chem. **23**. p. 322 ff. 1897.

2) Würden die Schichten nicht senkrecht, sondern z. B. parallel zu den electrischen Kraftlinien verlaufen, so würde die Substanz auch für stationäre Ströme Leitfähigkeit besitzen, was den hier getroffenen Annahmen nicht entspricht.

genommen werden. Diesen Weg hat schon Maxwell eingeschlagen.

Die nächst einfache Vorstellung, die der Wirklichkeit schon jedenfalls wesentlich näher käme, wäre die Annahme von eingelagerten Kugeln. Wenn sich nun auch der Fall einer einzigen eingelagerten Kugel in constantem electrischen Felde leicht vollständig berechnen lässt, so ist dies doch mit einigermaassen einfachen mathematischen Hülfsmitteln nicht mehr möglich, sobald mehrere oder unendlich viele Kugeln vorhanden sind, deren relative Abstände nicht sehr gross gegenüber ihren Radien sind. Wenn die eingelagerten Bestandtheile nicht die Gestalt von Kugeln besitzen, so wird die mathematische Behandlung noch weniger völlig durchführbar.

Eine völlige Durchführung dieser Rechnungen ist nun aber auch gar nicht nothwendig, falls man den wichtigsten Theil der hier gestellten Aufgabe lösen will, nämlich für die im ganzen aus der Mischung resultirenden Eigenschaften ihre Abhängigkeit von der Periode T zu finden. Die umgekehrte Aufgabe, die Eigenschaften der beiden verschiedenen Bestandtheile aus den resultirenden Eigenschaften des Gemisches abzuleiten, erfordert allerdings die völlige mathematische Durchrechnung der Vorstellung, aber selbst wenn letztere gelingen sollte, so kann man doch einen Schluss auf alle vier oben genannten Constanten des Körpers nicht ziehen, sondern eine derselben kann stets willkürlich gewählt werden. Es wird dies weiter unten nachgewiesen.

Ich theile diesen Abschnitt in zwei Theile: im ersten (1) werden allgemeine Schlüsse gezogen, ohne eine Annahme über die specielle Gestalt der eingelagerten Bestandtheile zu machen; ein zweiter (2) wird die Vorstellung einer Parallelschichtenstructur und näherungsweise auch die Vorstellung von der Kugelgestalt der eingelagerten Bestandtheile mathematisch verfolgen.

1. *Nehmen wir zunächst an, die eingelagerten Bestandtheile seien ohne Leitfähigkeit* ($\sigma_2 = 0$), d. h. sie seien vollkommene Isolatoren der Dielectricitätsconstante ε_2 in dem Dielectricum der Constante ε_1, so ist die Mischung einem vollkommenen Isolator äquivalent, dessen Dielectricitätsconstante ε genannt werden möge. Um dieses äquivalente ε zu finden, möge voraus-

gesetzt werden, dass die Mischung den Zwischenraum zwischen zwei sehr grossen, parallelen Metallplatten anfülle, welche den Abstand d voneinander besitzen und zur Potentialdifferenz $V_1 - V_2$ geladen seien. Nennen wir die Capacität dieses Condensators C, die Grösse der Metallplatten S, so ist die äquivalente Dielectricitätsconstante ε der Mischung dadurch definirt, dass die Beziehung besteht:

$$C = \frac{S\varepsilon}{4\pi d}. \tag{16}$$

Die Capacität C kann man nun direct in folgender Weise berechnen: Nennt man den dielectrischen Widerstand w einer Kraftröhre zwischen den beiden Metallplatten 1 und 2 das Integral:

$$w = \int_1^2 \frac{dl}{\varepsilon' dq}, \tag{17}$$

wobei dl ein Längenelement der Kraftröhre, dq ihren Querschnitt und ε' die an gleicher Stelle wirklich vorhandene Dielectricitätsconstante (also entweder ε_1 oder ε_2) bezeichnet; nennt man ferner W den gesammten dielectrischen Widerstand sämmtlicher (zwischen beiden Metallplatten parallelgeschalteter) Kraftröhren, so ist[1]):

$$\frac{1}{W} = \sum \frac{1}{w}, \tag{18}$$

$$C = \frac{1}{4\pi W}. \tag{19}$$

Es möge nun der Querschnitt einer auf der Metallplatte 1 endigenden Kraftröhre mit dS bezeichnet werden und die dort stattfindende Stärke des electrischen Feldes mit $\mathfrak{F}_1$; die Dielectricitätsconstante hat an den Metallplatten überall den Werth ε_1, da sie nicht die eingelagerten Bestandtheile durchschneiden oder genau berühren sollen.

Weil nun der Inductionsfluss an jeder Stelle einer und derselben Kraftröhre constant ist, so ist

$$\varepsilon' dq \mathfrak{F} = \text{Const.} = \varepsilon_1 dS \mathfrak{F}_1, \tag{20}$$

wobei $\mathfrak{F}$ die Feldstärke an beliebiger Stelle bedeutet. Benutzt man diese Beziehung für die Formel (17), so entsteht:

1) Vgl. P. Drude, Wied. Ann. 57. p. 223. 1896.

$$w = \frac{1}{\varepsilon_1 d S \mathfrak{F}_1} \int_1^2 \mathfrak{F}\, d\, l = \frac{V_1 - V_2}{\varepsilon_1 d\, S_1 \mathfrak{F}_1}, \tag{21}$$

und aus (18)

$$\frac{1}{W} = \frac{\varepsilon_1}{V_1 - V_2} \int \mathfrak{F}_1\, d\, S, \tag{22}$$

wobei das Integral über die Oberfläche der Metallplatte 1 zu erstrecken ist.

Setzt man den Werth für W nach (22) in (19) ein und vergleicht damit die Formel (16), so ist die äquivalente Dielectricitätsconstante ε zu berechnen aus:

$$\frac{\varepsilon}{\varepsilon_1} = \frac{d \cdot \int \mathfrak{F}_1 \cdot d\, S}{S(V_1 - V_2)}, \tag{23}$$

oder, wenn man für $V_1 - V_2$ schreibt $\int_1^2 \mathfrak{F}\, d\, l$, so entsteht:

$$\varepsilon : \varepsilon_1 = \frac{\int \mathfrak{F}_1 \cdot d\, S}{S} : \frac{\int \mathfrak{F} \cdot d\, l}{d}. \tag{24}$$

Die rechte Seite dieser Gleichung bedeutet das Verhältniss zweier Mittelwerthe der elektrischen Kraft, und zwar des auf einer Niveaufläche und des längs einer Kraftlinie genommenen Mittelwerthes. Man kann also die Berechnung der äquivalenten Dielectricitätsconstante ε anschaulich in Worte kleiden.

Die Art und Weise, in welcher jene Mittelwerthe von den Dielectricitätsconstanten ε_1 und ε_2 abhängen, lässt sich nun in allgemeiner Form angeben, ohne specielle Voraussetzungen über die Gestalt, Grösse und Lagerung der eingelagerten Bestandtheile zu machen.

An der Oberfläche eines eingelagerten Bestandtheiles sind nämlich die Grenzbedingungen zu erfüllen:

$$\varepsilon_1 (\mathfrak{F}_n)_1 = \varepsilon_2 (\mathfrak{F}_n)_2, \quad (\mathfrak{F}_\tau)_1 = (\mathfrak{F}_\tau)_2, \tag{25}$$

wobei $\mathfrak{F}_n$ die zur Oberfläche normal wirkende Kraftcomponente, $\mathfrak{F}_\tau$ eine zur Oberfläche parallel wirkende Kraftcomponente bedeutet. Diesen Grenzbedingungen kann genügt werden, wenn man sich denkt, dass das electrische Feld, wie es die äusseren Einwirkungen in der homogen gedachten Substanz hervorbringen, gestört wird durch eine an der Oberfläche der eingelagerten Bestandtheile angebrachte electrische Belegung, deren relative Dichtigkeitsvertheilung je nach den geometrischen

Verhältnissen der Einlagerungen passend zu wählen ist und deren Wirkung so berechnet wird, als ob die Dielectricitätsconstante überall gleich 1 sei. Es ist zu beachten, dass die relative Dichtigkeitsvertheilung der fingirten Belegung nur von geometrischen Verhältnissen abhängig ist, aber nicht von den Werthen der Dielectricitätsconstanten ε_1 und ε_2. Wohl aber hängt die absolute Intensität dieser fingirten Belegung von ε_1 und ε_2, besonders von der Differenz $\varepsilon_2 - \varepsilon_1$ ab. Diese Art der Abhängigkeit kann man leicht bestimmen.

Durch die Annahme von Flächenladungen wird die zweite der Grenzbedingungen (25) sofort befriedigt; die erste liefert hier folgendes:

Falls die Substanz homogen wäre, würden die äusseren Einwirkungen überall eine constante Feldstärke a von der Richtung s in unserem Falle eines Plattencondensators bewirken. Es ist demnach zu setzen:

$$(\mathfrak{F}_n)_1 = a\cos(ns) + b\,.\,\beta_1\,, \quad (\mathfrak{F}_n)_2 = a\cos(ns) + b\,.\,\beta_2\,,$$

wobei β_1 und β_2 die Werthe der von den Oberflächen sämmtlicher Einlagerungen herrührenden Wirkungen der relativen Dichtigkeitsvertheilung sind, d. h. derjenigen Dichtigkeitsvertheilung, die man erhält, wenn man an einem willkürlich gewählten Punkte P einer Oberfläche die Dichtigkeit der Belegung gleich 1 setzt, während b die absolute Intensität der fingirten Belegung bedeutet, d. h. die wirklich im Punkte P anzunehmende Ladungsdichte.

Nach (25) muss dann sein:

$$\varepsilon_1(a\cos(ns) + b\beta_1) = \varepsilon_2(a\cos(ns) + b\beta_2). \tag{26}$$

β_1 und β_2 hängen nur von der geometrischen Anordnung der Einlagerungen ab, nicht von ε_1 oder ε_2. Damit die Gleichung (26) an jedem Punkte der Grenzflächen bestehen kann, muss die relative Dichtigkeitsvertheilung auf ihnen so gewählt werden, dass β_1 und β_2 die Form annehmen:

$$\beta_1 = \gamma_1\cos(ns), \quad \beta_2 = \gamma_2\cos(ns), \tag{27}$$

wobei γ_1 und γ_2 gewisse Zahlwerthe sind, die an jedem Punkte der Grenzflächen dieselben sind. Vermöge (26) und (27) wird dann

$$b = \frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)a}{\varepsilon_2\gamma_2 - \varepsilon_1\gamma_1}. \tag{28}$$

In dieser Formel ist die Art der Abhängigkeit der absoluten Intensität b der fingirten Flächenbelegung von den Werthen der Dielectricitätsconstanten ε_1 und ε_2 enthalten.

Vermöge (28) muss nun auch $\mathfrak{F}$ sowohl, als $\mathfrak{F}_1$ die Form annehmen:

$$\mathfrak{F}, \mathfrak{F}_1 = a\left[1 + \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_2\gamma_2 - \varepsilon_1\gamma_1} f(x, y, z)\right], \tag{29}$$

wobei die Function $f(x, y, z)$ eine Abhängigkeit vom Ort bezeichnet, die durch die geometrischen Anordnungen der Einlagerungen hervorgerufen wird, aber nicht von ε_1 oder ε_2 abhängt. Daher wird nach (24)

$$\varepsilon : \varepsilon_1 = 1 + \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_2\gamma_2 - \varepsilon_1\gamma_1} p : 1 + \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_2\gamma_2 - \varepsilon_1\gamma_1} q, \tag{30}$$

wobei p und q gewisse von der geometrischen Anordnung der Einlagerungen abhängige Zahlwerthe sind, die aber nicht von ε_1 oder ε_2 abhängen.

Nach (30) ist also die äquivalente Dielectricitätsconstante ε der Mischung:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 \frac{\varepsilon_2\gamma_2 - \varepsilon_1\gamma_1 + (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)p}{\varepsilon_2\gamma_2 - \varepsilon_1\gamma_1 + (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)q}, \tag{31}$$

welche Gleichung man auch in der Form schreiben kann:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 f\frac{\varepsilon_2 + \varepsilon_1 g}{\varepsilon_2 + \varepsilon_1 h}. \tag{32}$$

Dabei ist:

$$f = \frac{\gamma_2 - p}{\gamma_2 - q}, \quad g = \frac{p - \gamma_1}{\gamma_2 - p}, \quad h = \frac{q - \gamma_1}{\gamma_2 - q}. \tag{33}$$

Es ist also

$$f = \frac{1 + h}{1 + g}, \tag{34}$$

d. h. es bleiben in (32) nur zwei Constanten übrig, welche aus der Gestalt und der geometrischen Anordnung der Einlagerung im Princip berechnet werden können.

Es soll jetzt die Untersuchung auf den Fall ausgedehnt werden, dass die Einlagerungen ausser der Dielectricitätsconstante ε_2 auch noch die endliche Leitfähigkeit σ_2 besitzen sollen. Zu den Verschiebungsströmen, deren Intensität zu ε_2 proportional ist, superponiren sich dann noch Leitungsströme, deren Intensität proportional zu σ_2 ist. Für periodische Bewegungen der Periode T, die wir gleich dem reellen Theile gewisser den Factor

$$e^{2\pi \frac{t}{T} i}$$

enthaltenden Ortsfunctionen setzen können, wobei i die imaginäre Einheit bedeutet, ist der Effect der superponirten Leitungsströme sowohl in den Bewegungsgleichungen, als auch in den Grenzbedingungen ganz derselbe[1]), als ob an Stelle der reellen Dielectricitätsconstante ε_2 die complexe Grösse $\varepsilon_2 - 2ic^2 T\sigma_2$ getreten wäre, wobei $c = 3 \cdot 10^{10}$ das Verhältniss des electrostatischen zum electromagnetischen Maasssystem bedeutet, d. h. $c^2\sigma_2$ die nach absolutem electrostatischem Maasse gemessene Leitfähigkeit der Einlagerungen ist. Bezeichnen wir dieselbe mit σ'_2, d. h. setzen wir:

$$\sigma'_2 = c^2 \sigma_2 , \tag{35}$$

so ergeben sich aus (32) die äquivalenten Werthe der Dielectricitätsconstanten ε und der nach electrostatischem Maasse gemessenen Leitfähigkeit σ' der Mischung aus der Formel:

$$\varepsilon - 2iT\sigma' = \varepsilon_1 f \frac{\varepsilon_2 - 2iT\sigma'_2 + \varepsilon_1 g}{\varepsilon_2 - 2iT\sigma'_2 + \varepsilon_1 h}. \tag{36}$$

f, g, h hängen nur von der Gestalt und relativen Lage der Einlagerungen ab; zwischen ihnen besteht die Relation (34).

Aus (36) ergiebt sich für $T = \infty$:

$$\varepsilon = \varepsilon_\infty = \varepsilon_1 f, \quad \sigma' = 0 ; \tag{37}$$

für $T = 0$:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 = \varepsilon_1 f \frac{\varepsilon_2 + \varepsilon_1 g}{\varepsilon_2 + \varepsilon_1 h}, \quad \sigma' = 0 . \tag{38}$$

Durch Einführung der Werthe ε_∞ und ε_0 in (36) ergiebt sich:

$$\varepsilon - 2iT\sigma' = \varepsilon_\infty \frac{\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_\infty} - 2iT\frac{\sigma'_2}{\varepsilon_2 + \varepsilon_1 h}}{1 - 2iT\frac{\sigma'_2}{\varepsilon_2 + \varepsilon_1 h}},$$

oder wenn man setzt

$$\frac{\varepsilon_2 + \varepsilon_1 h}{2\sigma'_2} = a' : \tag{39}$$

$$\varepsilon - 2iT\sigma' = \frac{\varepsilon_\infty + i\frac{a'}{T} \cdot \varepsilon_0}{1 + i\frac{a'}{T}} = \varepsilon_0 + \frac{\varepsilon_\infty - \varepsilon_0}{1 + i\frac{a'}{T}} . \tag{40}$$

1) Vgl. z. B. das Buch des Verf.: Physik des Aethers p. 551.

Wenn man nun den Brechungsindex n und den Absorptionsindex $\varkappa$ der Mischung an Stelle ihrer Dielectricitätsconstanten ε und Leitfähigkeit σ' einführen will, so ist zu setzen[1]):

$$\varepsilon = n^2(1 - \varkappa^2), \qquad T\sigma' = n^2\varkappa. \tag{41}$$

Daher ergiebt sich aus (40) durch Trennung des Reellen und Imaginären:

$$n^2(1 - \varkappa^2) = \varepsilon_0 + \frac{\varepsilon_\infty - \varepsilon_0}{1 + \left(\frac{a'}{T}\right)^2}, \quad 2n^2\varkappa = \frac{\varepsilon_\infty - \varepsilon_0}{1 + \left(\frac{a'}{T}\right)^2} \cdot \frac{a'}{T}. \tag{42}$$

Diese Formeln sind aber völlig identisch mit den aus der ersten Vorstellung im Abschnitt I abgeleiteten Formeln (5). *Beide Vorstellungen führen also zu völlig identischen Resultaten.*

Nach der hier durchgeführten Vorstellung könnte eine Substanz im allgemeinsten Falle fünf charakteristische Constanten besitzen, nämlich ε_1, ε_2, σ_2, die Gestalt der Einlagerungen und die procentische Volumanfüllung mit denselben. Letztere beiden Constanten kommen durch die Grössen g und h zur Geltung, während f nach (34) von g und h abhängt. Wie aber die letzten Resultate, z. B. die Formel (40), lehren, ist das beobachtbare Verhalten der Mischung nur durch drei Constanten charakterisirt, als welche man z. B. ε_∞, ε_0 und a' wählen kann. Man kann daher aus den Beobachtungen auch nicht alle fünf in der Theorie zunächst auftretenden Constanten berechnen, sondern erhält nur drei Relationen für dieselben. Nimmt man für alle Substanzen Kugelgestalt für die Einlagerungen an, so bleiben nur vier Constanten übrig. Setzt man ferner noch $\varepsilon_1 = 1$, wie es Clausius in seiner Theorie der Dielectrica thut, so bleiben nur drei Constanten übrig. Diese muss man dann aus den Beobachtungen berechnen können. Es soll dies im nächsten Abschnitt (2) näher untersucht werden.

Bedeutendere Absorption tritt für diejenigen Schwingungsdauern T ein, welche von der Grössenordnung der Constanten a' sind. Nach der Formel (14), pag. 137, wird z. B. $\varkappa$ ein Maximum für

$$T = \frac{\sqrt{(\varepsilon_2 + \varepsilon_1 g)(\varepsilon_2 + \varepsilon_1 h)}}{2\sigma'_2}. \tag{43}$$

1) Vgl. Wied. Ann. 61. p. 494. 1897.

Die Werthe von h und g haben, wie aus den weiter unten angegebenen Formeln (57) hervorgeht, den Betrag 2 bei sehr kleiner Ausdehnung der Einlagerungen; je grösser letztere werden, um so mehr wächst h, während g um so mehr abnimmt. Wenn ε_1 nicht sehr bedeutend grösser als ε_2 ist, ist daher $\varepsilon_2 + \varepsilon_1 g$ und $\varepsilon_2 + \varepsilon_1 h$ im allgemeinen von der Grössenordnung von ε_2 (oder ε_1). Man erhält daher dann den früher[1]) von mir ausgesprochenen Satz, dass „diejenigen electrischen Schwingungen am stärksten absorbirt werden, deren Periode (der Grössenordnung nach) gleich der Dielectricitätsconstante der Theilchen, dividirt durch das Doppelte ihrer nach absolutem electrostatischen Maasse gemessenen Leitfähigkeit ist." Zu bemerken ist, dass diese Periode, d. h. der Werth $\varepsilon_2 : 2\sigma_2'$, die Bedeutung der sogenannten Abklingungsconstante für die Einlagerungen besitzt, d. h. derjenigen Zeit, innerhalb deren eine electrische Störung, wenn sie sich selbst überlassen wird, auf den $e^{2\pi}$ten Theil des Anfangswerthes sinkt.

2. Es mögen nun zwei specielle Vorstellungen über die Gestalt der Einlagerungen näher verfolgt werden.

Nehmen wir eine Structur in Schichten an, welche senkrecht zu den Kraftlinien verlaufen, so ist für einen Plattencondensator, dessen Platten den Abstand d besitzen, während die Einlagerungen im ganzen die Dicke d' einnehmen mögen, der dielectrische Widerstand w einer zwischen den Condensatorplatten verlaufenden Kraftröhre, die den (in diesem Falle überall constanten) Querschnitt q besitzt:

$$w = \frac{d'}{\varepsilon_2 \cdot q} + \frac{d - d'}{\varepsilon_1 \cdot q}.$$

Die äquivalente Dielectricitätsconstante der Mischung bestimmt sich aus:

$$w = \frac{d}{\varepsilon \cdot q}.$$

Da nun $d' : d = \nu$ gleich dem in der Volumeinheit von den Einlagerungen eingenommenen Volumen ist, so folgt aus diesen Gleichungen:

$$\frac{1}{\varepsilon} = \frac{\nu}{\varepsilon_2} + \frac{1 - \nu}{\varepsilon_1},$$

1) Wied. Ann. 60. p. 508. 1897.

oder

$$\varepsilon = \varepsilon_1 \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1 \nu + \varepsilon_2 (1 - \nu)}. \tag{44}$$

Aus dem Vergleich mit (32) folgt also hier:

$$f = \frac{1}{1 - \nu}, \quad g = 0, \quad h = \frac{\nu}{1 - \nu}.$$

Eine nähere Verfolgung dieses Falles hat aber für den vorliegenden Zweck wenig Interesse, da eine derartige Schichtenstructur jedenfalls nicht vorliegt.

Es soll nun der Fall untersucht werden, dass die Einlagerungen Kugeln vom Radius R seien. Wenn nur eine einzige Kugel unter dem Einflusse eines constanten äusseren Feldes a vorhanden wäre, so kann man bekanntlich den Grenzbedingungen (25) genügen durch die Annahme einer Belegung der Kugeloberfläche, die aus der Superposition einer positiv und einer etwas in Richtung der Kraft a verschobenen, negativ geladenen Kugel entsteht. Diese Flächenbelegung erzeugt für innere Punkte der Kugel eine constante Kraft (b), während sie für äussere Punkte das Potential

$$-V' = b R^3 \cdot \frac{z}{r^3} \tag{45}$$

erzeugt, falls der Coordinatenanfang in das Kugelcentrum gelegt wird, die z-Axe in die Richtung der äusseren constanten Kraft a, und mit r die Entfernung vom Kugelcentrum bezeichnet ist. Im Inneren der Kugel ist also die electrische Kraft

$$\mathfrak{F}_i = a + b \tag{46}$$

und zwar nach der z-Axe gerichtet, während sie für äussere Punkte aus dem Potential

$$-V = az - V' = az + b R^3 \frac{z}{r^3} \tag{47}$$

durch Differentiation ableitbar ist. Die zweite der Grenzbedingungen (25) ist dadurch erfüllt, während die erste liefert:

$$\varepsilon_1 (a - 2b) \cos(nz) = \varepsilon_2 (a + b) \cos(nz),$$

d. h.

$$b = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{2\varepsilon_1 + \varepsilon_2} a. \tag{48}$$

Wir wollen uns nun denken, dass der die Kugel umgebende Isolator (ε_1) eine concentrische Kugel vom Radius R_1

wäre. Wir wollen fragen: Mit welcher Dielectricitätsconstante ε müsste man diese Kugel vom Radius R_1 behaftet ansehen, damit ihre Wirkung bei Lagerung im Luftraum, d. h. in einer Umgebung der Dielectricitätsconstante 1, und bei homogener Anfüllung dieselbe wäre, wie die Wirkung der Kugel vom Radius R, deren Dielectricitätsconstante ε_2 ist, und die sich in einer Umgebung der Dielectricitätsconstante ε_1 befindet?

Letztere Kugel besitzt nach (45) und (48) das Potential:

$$-V' = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{2\varepsilon_1 + \varepsilon_2} a R^3 \cdot \frac{x}{r^3},$$

erstere Kugel würde das Potential besitzen:

$$-V_1' = \frac{1-\varepsilon}{2+\varepsilon} a R_1^3 \cdot \frac{x}{r^3}.$$

Damit gleiche Wirkungen eintreten, muss sein $V_1' = V'$, d. h.

$$\frac{1-\varepsilon}{2+\varepsilon} = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{2\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \cdot \frac{R^3}{R_1^3}.$$

Nun bezeichnet $R^3 : R_1^3$ das Verhältniss des Volumens der eingelagerten Kugel zu dem Volumen des homogen gedachten Isolators der äquivalenten Dielectricitätsconstante ε. Bezeichnet man das Verhältniss dieser Volumina mit ν, so ergiebt sich aus der letzten Gleichung für die äquivalente Dielectricitätsconstante:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 \frac{2\varepsilon_1 + \varepsilon_2 - 2(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)\nu}{2\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)\nu}. \tag{49}$$

Ueberträgt man diese Formel auch auf den Fall, dass beliebig viele Kugeln im Isolator eingebettet sind, wobei dann ν das Volumen der Einlagerungen in der Volumeneinheit der Mischung bedeutet, so hat man die Verallgemeinerung der Clausius-Mossotti'schen Formel für die Theorie der Dielectrica. Denn für $\varepsilon_1 = 1$, $\varepsilon_2 = \infty$ ergiebt sich

$$\varepsilon = \frac{1+2\nu}{1-\nu}. \tag{50}$$

Indess ist zu bemerken, dass die strenge Gültigkeit dieser Formeln aufhört, sowie ν nicht mehr sehr klein ist, d. h. sowie der Radius der eingelagerten Kugeln nicht mehr sehr klein im Vergleich zu ihrem relativen Abstand ist. Denn dann stören die Nachbarkugeln die Constanz des elektrischen Feldes im Inneren jeder der Kugeln, wir können durch Flächen-

belegungen der Kugeln, deren relative Dichtevertheilung durch die oben genannte Construction zu erhalten ist, jetzt nicht mehr die erste der Grenzbedingungen (25) erfüllen. Eine strenge Lösung dieser Aufgabe wird in geschlossener Form unmöglich sein.

Indess wollen wir zur Illustration des oben eingeschlagenen Weges eine angenäherte Berechnung der äquivalenten Dielectricitätsconstante ε auch einmal nach der oben p. 141 abgeleiteten Formel (24) vornehmen.

Wir denken uns zunächst nur eine einzige Kugel vom Radius R vorhanden. Der Anfangspunkt der Coordinaten liege in ihrem Centrum, die z-Axe in der Richtung der ursprünglichen electrischen Kraft. Um den in (24) auftretenden Linearmittelwerth der electrischen Kraft zu finden, ist die Gleichung zu berücksichtigen:

$$\frac{\int \mathfrak{F} \cdot d\,l}{d} = \frac{V_1 - V_2}{d}.$$

Wir wollen als Strecke d nehmen eine vom Kugelcentrum ausgehende, in der z-Axe verlaufende Linie. Nach (47) ist dann

$$V_1 - V_2 = d\left(a + b\frac{R^3}{d^3}\right),$$

d. h.

$$\frac{\int \mathfrak{F} \cdot d\,l}{d} = a + b\frac{R^3}{d^3}. \tag{51}$$

Um den in (24) auftretenden Flächenmittelwerth der electrischen Kraft zu finden, wollen wir die betrachtete Fläche S nicht, wie dort vorausgesetzt wurde, ganz ausserhalb der Einlagerung verlaufen lassen, sondern wollen sie durch das Kugelcentrum legen. Aus (20) ergiebt sich nun sofort:

$$\varepsilon_1 \int \mathfrak{F}_1 \cdot d\,S = \varepsilon_2 \int \mathfrak{F}_i \cdot d\,S_1 + \varepsilon_1 \int \mathfrak{F}_a \cdot d\,S_2, \tag{52}$$

wobei das erste Integral sich auf die Flächenelemente dS_1 der Fläche S bezieht, welche im Inneren der Kugel liegen, während dS_2 ein ausserhalb liegendes Flächenstück der Fläche S bedeutet. Es ist nun nach (46)

$$\varepsilon_2 \int \mathfrak{F}_i \cdot d\,S_1 = \varepsilon_2 (a + b) \cdot \pi R^2, \tag{53}$$

ferner ist nach (47)

$$\mathfrak{F}_a = -\left(\frac{\partial V}{\partial z}\right)_{z=0} = a + b\frac{R^3}{r^3}.$$

Setzen wir

$$dS_2 = 2\pi r\, dr,$$

so ist

$$\varepsilon_1 \int \mathfrak{F}_a \cdot dS_2 = \varepsilon_1 \int_R^{d'} \left(a + b\frac{R^3}{r^3}\right) 2\pi r\, dr,$$

falls wir die Fläche S, auf der wir den Mittelwerth der electrischen Kraft bilden wollen, als Fläche eines um den Coordinatenanfang mit dem Radius d' beschriebenen Kreises wählen. — Man kann die Integration leicht ausführen und erhält

$$(54) \qquad \varepsilon_1 \int \mathfrak{F}_a \cdot dS_2 = 2\pi\varepsilon_1 \left[a\frac{d'^2 - R^2}{2} + bR^3\left(\frac{1}{R} - \frac{1}{d'}\right)\right].$$

Aus (52), (53) und (54) ergiebt sich nun, wenn man auf (48) Rücksicht nimmt:

$$(55) \qquad \frac{\varepsilon_1 \int \mathfrak{F}_1 \cdot dS}{S} = \varepsilon_1\left(a - 2b\,\frac{R^3}{d'^3}\right).$$

Daher ergiebt sich nun aus (24), (51), (55) und (48):

$$(56) \qquad \varepsilon = \varepsilon_1 \frac{2\varepsilon_1 + \varepsilon_2 - 2(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)\frac{R^3}{d'^3}}{2\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)\frac{R^3}{d^3}}.$$

Wenn nun sehr viele Kugeln eingelagert sind, so können wir uns die Centren derselben wegen der Isotropie der Substanz in den Mittelpunkten von aneinander liegenden Würfeln der Kantenlänge s liegend denken. Verwenden wir auch jetzt noch die bisherige Form der Lösung (was nur bei grossen $s : R$ gestattet ist), so ist annähernd in jedem Würfel die Wirkung der eigenen Kugel besonders maassgebend. Berücksichtigen wir sie nur allein, so ist in unserer vorigen Betrachtung $d = d' = \frac{1}{2}s$ zu wählen. Allerdings ist eigentlich der Flächenmittelwerth der electrischen Kraft über die ganze Seite s^2 des Würfels zu nehmen und nicht nur über die Fläche $(\pi/4)s^2$ des einbeschriebenen Kreises.

Unter d' ist also in (55) und (56) etwas zu verstehen, das zwischen $\frac{1}{2}s$ und $(1/\sqrt{2})s$ liegt. Ebenfalls ist aber auch unter d in (56) und (51) eine Grösse zu verstehen, die zwischen $s/2$ und $s/\sqrt{2}$ liegt, denn nach (47) schwankt ja das Potential auf einer Würfelseite, da r von $\frac{1}{2}s$ bis $s/\sqrt{2}$ variirt. Bezeichnet

man das Verhältniss des Kugelvolumens zum Würfelvolumen mit ν, so wäre

$$\frac{R^3}{d^3} = \frac{6}{\pi}\nu, \text{ falls } d = \tfrac{1}{2}s.$$

$$\frac{R^3}{d^3} = \frac{3}{\sqrt{2}\,.\,\pi}\nu, \text{ falls } d = \frac{s}{\sqrt{2}}.$$

Für den mittleren Werth, den d und d' anzunehmen haben, kann daher $R^3 : d^3$, bez. $R^3 : d'^3$ nicht wesentlich vom Volumverhältniss ν verschieden sein. Eine genauere Berechnung hat nicht viel Zweck, da die Formeln doch ungenau werden müssen, sowie ν nicht mehr sehr klein ist.

Es ergiebt sich also, angenähert wenigstens, auch auf diesem Wege die frühere Formel (49). — Ein Vergleich mit der früheren allgemeineren Formel (32) liefert hier

$$(57) \qquad f = \frac{1+2\nu}{1-\nu}, \quad g = \frac{2(1-\nu)}{1+2\nu}, \quad h = \frac{2+\nu}{1-\nu}.$$

Wenn die Einlagerungen auch Leitfähigkeit σ_2 besitzen, so gelten ganz die früheren Betrachtungen; die Coefficienten f, g, h bleiben ungeändert.

Wenn $\varepsilon_1 = 1$ gesetzt wird (wie es Clausius thut), so kann man aus den Beobachtungen die drei Constanten ε_2, σ'_2, ν berechnen. Zuverlässige Schlüsse werden wir nur bei sehr kleinem ν zu erwarten haben. Die weitgehenden Bestätigungen indessen, welche die Clausius'sche Formel (50) bei Dichte- und Temperaturänderungen erfahren hat, geben auch bei grösserem ν den Schlüssen ein gewisses Interesse.

Aus (37) folgt bei $\varepsilon_1 = 1$:

$$(58) \qquad \nu = \frac{\varepsilon_\infty - 1}{\varepsilon_\infty + 2},$$

aus (38):

$$(59) \qquad \varepsilon_2 = \frac{\varepsilon_0(\varepsilon_\infty + 1) - 2}{\varepsilon_\infty - \varepsilon_0},$$

aus (39):

$$(60) \qquad \sigma'_2 = \frac{(\varepsilon_\infty + 2)(\varepsilon_\infty - 1)}{2\,a'(\varepsilon_\infty - \varepsilon_0)}.$$

III. *Vergleich der Resultate mit Beobachtungen.* Zunächst soll zur Prüfung der Theorie mit Hülfe der Formel (9) aus beobachtetem ε_∞, ε und ε_0 der Absorptionsindex $\varkappa$ berechnet und mit dem beobachteten Werthe verglichen werden. Für

mehrere Substanzen habe ich Beobachtungen[1]) von ε und $\varkappa$ veröffentlicht. Die Beobachtungen beziehen sich mit einer Ausnahme beim Glycerin, die durch einen Stern * gekennzeichnet ist, auf eine Wellenlänge λ der electrischen Schwingungen in Luft des Betrages $\lambda = 75$ cm, d. h. auf eine Periode $T = 25 \cdot 10^{-10}$ sec. Beim Glycerin ist die eine Beobachtung (*) bei der Wellenlänge $\lambda = 200$ cm hinzugefügt, deren Resultat ich früher mitgetheilt habe.[2]) Für ε_0 ist bei allen Substanzen der Werth 2 angenommen, was etwa dem Quadrate des optischen Brechungsindex entspricht. $\varkappa$ wird bei dieser Berechnung wenig von ε_0 beeinflusst, sodass es auf den genauen Werth von ε_0 nicht ankommt. Selbst wenn wir beim Aethylalkohol den Werth $\varepsilon_0 = 6{,}8$ und beim Glycerin den Werth $\varepsilon_0 = 3{,}4$ annehmen würden, was aus weiter unten zu besprechenden Beobachtungen wahrscheinlicher sein würde, würde trotzdem der Werth von $\varkappa$ bei dem vorliegenden T nur ganz unerheblich kleiner werden. ε_∞ ist entweder als Mittelwerth aus den Resultaten mehrerer Beobachter entnommen oder von mir[3]) selbst mit Hülfe des Nernst'schen Apparates[4]) bestimmt oder den Angaben von Thwing[5]) entnommen. Die von ihm benutzte Schwingungsdauer ist für den vorliegenden Zweck nahezu schon als unendlich gross anzusehen. Die von Thwing entnommenen Zahlen ε_∞ sind durch * gekennzeichnet.

Die Temperatur ist etwa 19° C.

Wenn an dem Namen der Substanz kein Index angebracht ist, so ist die Beobachtung nach der Condensatormethode von mir[6]) ausgeführt worden, dagegen bedeutet ein $\sim$, dass ε und $\varkappa$ nach der Wellenlängenmethode bestimmt worden sind.

Zum Theil ist die Uebereinstimmung zwischen berechnetem und beobachtetem $\varkappa$ recht gut. Erheblichere Abweichungen finden sich, abgesehen von der Essigsäure, zum Theil bei den Substanzen, deren ε_∞ den Angaben von Thwing entnommen

---

1) P. Drude, Zeitschr. f. physik. Chem. **23.** p. 267. 1897.

2) P. Drude, Abhandl. d. k. sächs. Gesellsch. d. Wissensch. Math.-physik. Klasse **23.** p. 55 u. p. 165.

3) Vgl. Zeitschr. f. physik. Chem. **22.** p. 267. 1897.

4) W. Nernst, Zeitschr. f. physik. Chem. **14.** p. 622. 1894.

5) Thwing, Zeitschr. f. physik. Chem. **14.** p. 286. 1894.

6) Vgl. P. Drude, Zeitschr. f. physik. Chem. l. c.

sind. Diese Angaben sind aber oft mit Fehlern behaftet, andererseits enthalten aber auch die von mir erhaltenen Werthe von ε gerade bei den stark absorbirenden Substanzen naturgemäss merkliche Fehler. *Immerhin kann man aus der Tabelle das Resultat gewinnen, dass der Absorptionsindex $\varkappa$ aus ε_∞, ε und ε_0 entsprechend der hier dargelegten Theorie annähernd richtig berechnet werden kann.*

Substanz	ε_∞	ε	$\varkappa$ ber.	$\varkappa$ beob.
Methylalkohol	34,0*	32,5	0,10	0,08
Methylalkohol ~		33,2	0,07	
Aethylalkohol	26,0	21,7	0,21	0,21
Aethylalkohol ~		22,0	0,20	0,21
Propylalkohol	21,6	12,3	0,35	0,41
Isopropylalkohol	19,8*	15,4	0,24	0,24
Isobutylalkohol	18,6	6,1	0,46	0,47
Amylalkohol	16,0	5,4	0,44	0,43
Amylalkohol ~		4,1	0,47	0,51
Allylalkohol	21,6*	20,6	0,13	0,07
Glycerin	56,2*	16,5	0,52	0,42
Glycerin ~		19,1	0,50	0,50
(*) Glycerin ~		36,4	0,32	0,27
Ameisensäure	62,0*	57,0	0,14	0,08
Essigsäure	9,7	6,5	0,27	0,07
Propionsäure	3,22	3,15	0,04	0,03
Buttersäure(n)	2,90	2,85	0,04	< 0,02
Isovaleriansäure	2,64	2,60[1]	0,03	< 0,02
Milchsäure	20,9*	19,2	0,14	0,25
Salicylaldehyd	19,2*	17,9	0,12	0,06
Kreosol	11,7*	6?	0,36	0,28

Eine Anwendung der Formeln (58), (59), (60) auf die homologe Reihe der Alkohole würde das Resultat geben, dass mit wachsendem Moleculargewicht ν abnimmt und ebenfalls σ_2', während ε_2 sich nicht wesentlich von ε_0 unterscheidet, d. h. also nahezu constant ist. Es ergeben sich folgende Werthe für die Leitfähigkeit σ_2 nach absolutem electromagnetischem Maasse, falls die Constante a' aus Formel (10) berechnet und $\varepsilon_0 = 2$ gesetzt wird:

1) Mittel aus der Condensator- und Wellenlängenmethode.

Alkohole	Methyl-	Aethyl-	Propyl-	Isopropyl-	Isobutyl-	Amyl-
$\sigma_2 . 10^{10}$	0,37—0,51	0,14	0,06	0,09	0,03	0,02

Für Glycerin ergiebt sich $\sigma_2 . 10^{10}$ zu etwa 0,08; für Ameisensäure zu 0,48; für Propionsäure zu 0,085. Diese Leitfähigkeiten der molecularen Einlagerungen liegen etwa zwischen den Leitfähigkeiten wässeriger Kochsalzlösungen von 0,1 bis 4 Procentgehalt.

Es soll jetzt untersucht werden, ob sich bei ein und derselben Substanz die Abhängigkeit des Brechungsindex n von der Schwingungsdauer mit Hülfe der einfachsten Form der hier benutzten Theorie, d. h. mit der Annahme einer einzigen eingelagerten Molecülgattung, den Thatsachen entsprechend darstellt. Ich kann dazu Beobachtungen am Aethylalkohol und Glycerin verwenden, die von v. Lang[1]), Lampa[2]), Cole[3]) Thwing (l. c.) und mir (l. c.) gemacht worden sind.

Glycerin.

Es sind der Rechnung (Formeln (13b)) die Constanten zu Grunde gelegt:

$$\varepsilon_\infty = 56, \quad \varepsilon_0 = 3{,}4, \quad a' = 121 : 3 . 10^{10}.$$

ε_0 wurde grösser als das Quadrat des optischen Brechungsexponenten gewählt, nämlich zu 3,4, weil Lampa für sehr schnelle Schwingungen den Werth $n^2 = 3{,}4$ fand. Die Constante a' ist vermöge der Formel (12) aus meiner bei $\lambda = 75$ cm gemachten Beobachtung $n^2 = 25{,}4$; $\varkappa = 0{,}5$; daher $\varepsilon = 19{,}1$ berechnet. λ bedeutet die Wellenlänge der electrischen Schwingungen in Luft in Centimetern gemessen. $\lambda = 1000$ cm entspricht etwa der von Thwing angewandten Schwingungszahl.

λ	n^2 ber.	n^2 beob.	$\varkappa$ ber.	$\varkappa$ beob.	Beobachter
1000 cm	55,5	56,2	0,05	—	Thwing
200 „	44,7	39,1	0,26	0,27	Drude
75 „	23,6	25,4	0,50	0,50	Drude
8,5 „	4,4	14,1	0,41	—	v. Lang
0,8 „	3,4	3,4	0,05	—	Lampa

1) V. v. Lang, Wien. Ber. (2) **105.** April 1896.
2) A. Lampa, Wien. Ber. (2) **105.** Juli 1896.
3) A. D. Cole, Wied. Ann. **57.** p. 290. 1896.

Eine wesentliche Differenz besteht nur für die Wellenlänge $\lambda = 8{,}5$ cm; die Beobachtungen für diese Wellenlänge hat v. Lang angestellt. Dieselben waren aber, wie der Verfasser selbst angiebt, schwierig, sie mussten (wahrscheinlich wegen der starken Absorption) unter Umständen angestellt werden, welche die Genauigkeit der Messung gefährden. Auch ist nach jener Methode vielleicht der störende Einfluss von Interferenzen nicht ausgeschlossen. Wenn aber die Differenz von n^2 ber. $= 4{,}4$ gegen n^2 beob. $= 14{,}1$ durch Beobachtungsfehler nicht zu erklären ist, so würde das beweisen, dass man mit der Annahme *einer* absorbirenden Molecülgattung im Bereiche von $\lambda = 1000$ cm bis $\lambda = 0{,}8$ cm nicht mehr auskommt. Die Differenz des $\varepsilon_0 = 3{,}4$ gegen das Quadrat des optischen Brechungsindex würde auf Absorption im Ultrarothen hinweisen (vgl. weiter unten Formel (66)). Man könnte auch durch die Annahme zweier absorbirender Molecülgattungen, von denen die eine ein Absorptionsmaximum vor $\lambda = 8{,}5$ cm, die anderen hinter $\lambda = 8{,}5$ cm besitzen, die bisherigen Beobachtungen befriedigend darstellen und dann den Anschluss an das optische $\varepsilon_0 = 2$ gewinnen.

Nach den der Tabelle zu Grunde gelegten Constanten würde

für $\lambda = 121$ cm $n^2 \varkappa$ sein Maximum $n^2 \varkappa_{\text{Max}} = 13{,}1$
„ $\lambda = 75$ „ $n \varkappa$ „ „ $n \varkappa_{\text{Max}} = 2{,}4$
„ $\lambda = 30$ „ $\varkappa$ „ „ $\varkappa_{\text{Max}} = 0{,}60$

annehmen. Für $\lambda = 121$ cm müsste ε gleich dem arithmetischen Mittel von ε_0 und ε_∞ sein, d. h. $\varepsilon = 29{,}7$.

Aethylalkohol.

Es sind der Rechnung die Constanten zu Grunde gelegt:

$$\varepsilon_\infty = 26, \quad \varepsilon_0 = 6{,}8, \quad \alpha' = 47 : 3 \,.\, 10^{10}.$$

α' ist gewonnen aus der Formel (12) mit Benutzung meiner bei $\lambda = 75$ cm gemachten Beobachtung $n^2 = 23{,}0$; $\varkappa = 0{,}21$; $\varepsilon = 22{,}0$. Der grosse Werth $\varepsilon_0 = 6{,}8$ ist gewählt, um Anschluss an die Lampa'sche Beobachtung von n^2 bei sehr kleinem λ zu gewinnen.

λ	n^2 ber.	n^2 beob.	$\varkappa$ ber.	$\varkappa$ beob.	Beobachter
1000 cm	26,0	24,8	0,02	—	Thwing
200 „	25,1	24,4	0,08	—	Drude
75 „	21,4	23,0	0,20	0,21	Drude
5 „	7,2	10,2	0,14	—	Cole
0,8 „	6,8	6,8	0,02	—	Lampa

Am meisten fällt die Beobachtung von Cole aus der Berechnung. Aber auch bei $\lambda = 75$ cm kann die Differenz von $n^2 = 21{,}4$ gegen $n^2 = 23{,}0$ nicht durch Beobachtungsfehler völlig hervorgerufen sein, da dort die Beobachtungen ziemlich genau sind. Auf das Resultat hat der hier gewählte grosse Werth $\varepsilon_0 = 6{,}8$ Einfluss. Daher würde sich die ganze Tabelle ändern, wenn der Lampa'sche Werth falsch sein sollte und ε_0 dementsprechend anders gewählt würde. Auch durch kleine Aenderung in Wahl der Constanten a' kann ein besserer Anschluss zwischen n^2 ber. und n^2 beob. hergestellt werden, z. B. recht gut durch $a' = 41 : 3 \cdot 10^{10}$.

Wegen der starken Abweichung des ε_0 vom Quadrat des optischen Brechungsindex muss mindestens noch eine absorbirende Molecülgattung (z. B. in Ultraroth) vorhanden sein. Man würde natürlich einen sehr viel besseren Anschluss an die Beobachtungen erzielen können, wenn man von vornherein der Rechnung zwei verschiedene Gattungen leitender Molecüle zu Grunde legte.

Nach den der Tabelle zu Grunde gelegten Constanten würde

für $\lambda = 47$ cm	$n^2 \varkappa$	sein	Maximum	$n^2 \varkappa_{\text{Max}} = 4{,}8$
„ $\lambda = 35$ „	$n \varkappa$	„	„	$n \varkappa_{\text{Max}} = 1{,}2$
„ $\lambda = 24$ „	$\varkappa$	„	„	$\varkappa_{\text{Max}} = 0{,}32$

annehmen. Für $\lambda = 47$ cm müsste ε gleich dem arithmetischen Mittel von ε_0 und ε_∞ sein, d. h. $\varepsilon = 16{,}4$.

Beim Amylalkohol und der Essigsäure habe ich n^2 bei zwei verschiedenen λ beobachtet, nämlich bei $\lambda = 75$ cm und $\lambda = 200$ cm. Da ε_∞ bekannt ist, so kann man die eine Beobachtung aus der anderen berechnen, falls man ε_0 kennt. Wählt man für ε_0 den Werth 2 (die Resultate werden nur wenig durch geringe Abweichungen hiervon beeinflusst), so erhält man folgende Tabelle:

	ε_∞	ε ($\lambda = 75$ cm)	ε ber. ($\lambda = 200$)	n^2 beob. ($\lambda = 200$)
Amylalkohol	16,0	4,7	10,8	10,8
Essigsäure	9,7	6,3	9,0	7,1

Wegen der bei $\lambda = 200$ cm geringen Absorption müssen ε ber. mit n^2 beob. nahezu identisch sein. Dies stimmt beim

Amylalkohol sehr gut, während Essigsäure gerade wie oben p. 153 bei Prüfung der Formel (9) sich der Theorie schlecht fügt.

Zum Schluss möchte ich hervorheben, dass die bisher vorliegenden Beobachtungen noch nicht ausreichen, um eine den Thatsachen völlig entsprechende Dispersionsformel für ε, n^2 und $\varkappa$ auch für das Gebiet der electrischen Schwingungen definitiv aufzustellen. Es sollte aber auch im Vorigen wesentlich nur gezeigt werden, zu welchen Consequenzen man gelangt, wenn man die einfachste der hier möglichen Vorstellungen, nämlich die Annahme *einer* leitenden Molecülgattung, verfolgt, dass man dann schon in gewissem Grade die bisher vorliegenden Beobachtungen annähernd darstellen kann, und dass man dadurch gewisse Perspectiven auch für die electrische anomale Absorption und Dispersion anderer Körper erhält, bei denen diese bisher nicht mit Sicherheit nachgewiesen oder mindestens nicht gemessen worden sind, wie z. B. beim Wasser.

Bei Annahme mehrerer Molecülgattungen, die zum Theil auch gedämpfte Eigenschwingungen besitzen, stellt sich die ganze Dispersionsformel inclusive des optischen Gebietes in der Form dar:

$$(61) \quad n^2(1 - i\varkappa)^2 = \varepsilon_0 + \sum \frac{\varepsilon'}{1 + i\frac{a'}{T}} + \sum \frac{\varepsilon''}{1 + i\frac{a''}{T} - \frac{b''}{T^2}}.$$

Wenn nur eine Gattung der ε' vorhanden ist und das zugehörige a' weit grösser als die a'', b'' ist, so ist das die Form der hier speciell verfolgten Theorie, wenn man gleichzeitig die optische Dispersion mit umfassen will. Es ist dann für langsame Wechselströme

$$(62) \qquad (T = \infty): \; n_\infty^2 = \varepsilon_0 + \varepsilon' + \sum \varepsilon''.$$

Für äusserst schnelle electrische Schwingungen, die den Uebergang zum Gebiete der Wärme- bez. Lichtwellen bilden, ist

$$(63) \qquad n'^2 = \varepsilon_0 + \sum \varepsilon''.$$

n'^2 tritt dann an Stelle der in den früheren Ausführungen mit ε_0 bezeichneten Grösse. Es bleibt also die frühere Beziehung (vgl. oben p. 134 Formel (4′))

$$(64) \qquad \varepsilon' = \varepsilon_\infty - \varepsilon_0 = n_\infty^2 - n'^2$$

auch hier bestehen.

Falls T direct Null wird, so ist nach (61) $n_0^2 = \varepsilon_0$. Dieses ε_0 wird nach einigen Dispersionstheorien gleich 1 gesetzt, was die Versuche mit Röntgenstrahlen verificiren würden, falls diese wirklich Schwingungen äusserst kleiner Periode T sind.

Der optische Brechungsexponent, d. h. genauer genommen die Grösse B in der optischen Dispersionsformel:

$$n^2 = -AT^2 + B + \frac{C}{T^2} + \frac{D}{T^4},$$

folgt[1]) aus (61) zu:

$$B = \varepsilon_0 + \sum \varepsilon_v'', \tag{65}$$

wobei ε_v'' sich auf die Molecülgattungen bezieht, deren Eigenschwingungen im Ultraviolett liegen. Es ist daher nach (63) und (65), da $\sum \varepsilon'' = \sum \varepsilon_v'' + \sum \varepsilon_r''$ ist, die Differenz von n'^2 gegen den optischen Brechungsexponenten B:

$$n'^2 - B = \sum \varepsilon_r'', \tag{66}$$

wobei ε_r'' sich auf die Molecülgattungen bezieht, deren Eigenschwingungen im Ultraroth liegen (vgl. oben p. 155). Die Formel (66) bleibt bestehen, auch wenn die Annahme mehrerer Molecülgattungen ε' zur Darstellung der electrischen Anomalie gemacht wird.

Sobald normale electrische Dispersion des n^2 auftritt, d. h. ein Wachsen von n^2 mit abnehmendem T, so reicht die Formel (61) zur Darstellung nicht aus; normale electrische Dispersion kann man erhalten, wenn auch die auf die electrische Dispersion sich beziehenden Glieder der Formel (61) die Form der optischen Glieder haben, d. h. falls langsame Eigenschwingungen der Molecüle vorhanden sind.

Leipzig, November 1897.

1) Vgl. mein Buch: Physik des Aethers p. 532.

(Eingegangen 2. December 1897.)

11. *Die optischen Constanten des Natriums; von P. Drude.*

Bei dem Nachweise einer Beziehung zwischen dem photoectrischen Strome und der Absorption des Lichtes haben Elster und H. Geitel[1]) die optischen Constanten der ıssigen Kalium-Natriumlegirung veröffentlicht, welche der ıemischen Formel Na—K entspricht.

Diese Constanten sind von mir nach der Reflexionsethode gefunden worden und hatten folgende Werthe (n beichnet den Brechungsindex, $\varkappa$ den Absorptionsindex):

Für Natriumlicht: $n = 0{,}123$; $\varkappa = 17{,}75$; $n\varkappa = 2{,}18$.

Für blaues (durch Kupferoxydammoniaklösung filtrirtes) icht: $n = 0{,}148$; $\varkappa = 12{,}1$; $n\varkappa = 1{,}78$.

Besonders auffallend an diesen optischen Constanten sind e sehr kleinen Werthe des Brechungsexponenten n, welches e kleinsten Werthe von n sind, die überhaupt bisher beobhtet waren.

Auch der Haupteinfallswinkel φ hat bei der genannten egirung so kleine Werthe, wie bei keinem anderen Metall, ımlich

$$\varphi = 68^0\ 29'\ \text{für Natriumlicht},$$
$$\varphi = 65^0\ 40'\ \text{für blaues Licht}.$$

Diese Kleinheit von φ wird durch den verhältnissmässig ringen Betrag des Aggregates: $n\sqrt{1+\varkappa^2}$ veranlasst.

Durch die Grösse von $\varkappa$ wird ein Werth des Hauptimuths ψ hervorgebracht, der sehr nahe an 45^0 liegt, nämlich

$$\psi = 43^0\ 38'\ \text{für Natriumlicht},$$
$$\psi = 43^0\ 6'\ \text{für blaues Licht}.$$

Auch hierin zeichnet sich die NaK-Legirung vor den rigen Metallen aus, da diese, abgesehen vom Silber, meist trächtlich kleineres Hauptazimuth ψ besitzen.

1) J. Elster u. H. Geitel, Wied. Ann. **61.** p. 445. 1897.

Aehnliche besondere optische Eigenschaften treten auch beim reinen, geschmolzenen Natrium auf. Durch die Freundlichkeit der Herren Elster und Geitel war mir eine in verdünntem Wasserstoff mit Natrium gefüllte Zelle übermittelt. Möglichste Reinheit der Oberfläche war hergestellt durch Durchpressen des geschmolzenen Metalls durch einen in der Glaszelle eingeschmolzenen Glastrichter [1]). Die Oberfläche des geschmolzenen Metalls erhielt sich sehr gut blank, selbst fünf Monate nach der Herstellung der Zelle. Der Apparat, mit welchem die Untersuchung ausgeführt wurde, ist genau in gleicher Weise construirt wie derjenige, mit welchem ich früher [2]) die optischen Constanten der Metalle (z. B. auch des Quecksilbers) aus den Reflexionseigenschaften bestimmt habe. Das Natrium in der Zelle wurde mit Hülfe einer Spirituslampe geschmolzen und dicht über den Schmelzpunkt erwärmt gehalten. Für einen Einfallswinkel $\varphi = 65^0$ und Natriumbeleuchtung ergab sich (die Bezeichnungen sind wie in der citirten Arbeit gewählt) für die relative Verzögerung Δ und das Azimuth ψ des reflectirten Lichtes, falls das einfallende Licht unter 45^0 zur Einfallsebene linear polarisirt war:

$$\Delta = \pi - 70^0 15', \quad 2\psi = 89^0 55'.$$

Hieraus berechnet sich:

$$n\varkappa = 2{,}61; \quad n = 0{,}0045; \quad \varkappa = 580.$$

Der Haupteinfallswinkel ergiebt sich zu $\bar{\varphi} = 71^0 19'$.

Der Brechungsexponent n ist also noch kleiner, als bei der NaK-Legirung. Er würde aussagen, *dass das Licht im Natrium sich etwa 220 mal schneller fortpflanzt, als in Luft.* Es ist nun allerdings hervorzuheben, dass der procentische Fehler in n wegen der Nähe des 2ψ an 90^0 recht erheblich sein kann, während der Werth von $n\varkappa$ als ziemlich sicher bestimmt anzusehen ist (vgl. weiter unten). Der Einfluss, den etwaige Anisotropie der Glaswand der (kugelförmigen) Zelle auf ψ ausüben kann, ist eliminirt dadurch, dass das einfallende Licht in zwei zur Einfallsebene unter $\pm 45^0$ geneigten symmetrischen Lagen polarisirt angewandt wurde. Eine noch

1) Vgl. hierzu J. Elster u. H. Geitel, Wied. Ann. **43.** p. 227. 1891.
2) P. Drude, Wied. Ann. **39.** p. 481. 1890.

vorhandene Oberflächenschicht auf dem geschmolzenen Natrium würde allerdings ψ etwas vergrössern [1]), indess kann diese Vergrösserung bei dem Glanze, den die geschmolzene Fläche besass, höchstens nur wenige Bogenminuten betragen.

Bei dem Versuche, die Oberfläche noch einmal zu reinigen durch Hindurchpressen des Metalls durch den Glastrichter der Zelle, sprang die letztere, sodass ich genauere Werthe für ψ, die ich durch mehrfache Wiederholung der Beobachtungen gewonnen haben würde, leider nicht angeben kann. Aber selbst wenn $2\psi = 89^0\,0'$ sein sollte, welchen Werth ich bei der Unsicherheit der Beobachtungen als Minimum etwa angeben möchte, so ergiebt sich n immer noch sehr klein, nämlich zu

$$n = 0{,}054,$$

sodass man wohl jedenfalls behaupten kann, *dass für die D-Linie von den bisher beobachteten Metallen Natrium den kleinsten Brechungsexponenten besitzt, dann folgt die NaK-Legirung, dann Silber* ($n = 0{,}18$).

Was die Berechnung der optischen Constanten aus den Reflexionsbeobachtungen Δ und ψ anbelangt, so reichen folgende Näherungsformeln für alle bisher beobachteten Metalle aus. [2])

Man setze:

$$\operatorname{tg} Q = \sin\Delta \operatorname{tg} 2\psi, \quad \cos 2P = \cos\Delta \sin 2\psi,$$

$$S = \sin\varphi \operatorname{tg}\varphi \operatorname{tg} P,$$

so ist

$$n\varkappa = S \sin Q \left(1 - \frac{\sin^2\varphi}{2S^2}\right),$$

$$n = S \cos Q \left(1 + \frac{\sin^2\psi}{2S^2}\right).$$

Völlig strenge Formeln erhält man in einer für loga-

---

1) Vgl. meine citirte Arbeit p. 488.

2) Vgl. meine citirte Arbeit Wied. Ann. **39.** p. 507. 1890, oder Winkelmann, Handb. d. Physik **2.** (1) p. 826. In erster Arbeit tritt P an Stelle der Bezeichnung $2P$ in Winkelmann. Hier ist letztere Bezeichnung gewählt.

rithmisches Rechnen noch ziemlich bequemen Form aus der Beziehung:

$$S^2 \cdot e^{-2iQ} \doteq n^2(1 - i\varkappa)^2 - \sin^2\varphi,$$

wo i die imaginäre Einheit bedeutet. Diese Beziehung ergiebt sich sofort aus Winkelmann, l. c. p. 822, Formeln (36′) und (37). Aus dieser Beziehung folgt durch Trennung der reellen und imaginären Bestandtheile:

$$n^2(1 - \varkappa^2) = S^2 \cos 2Q + \sin^2\varphi,$$
$$2n^2\varkappa = S^2 \sin 2Q.$$

Setzt man daher

$$\frac{S^2 \sin 2Q}{S^2 \cos 2Q + \sin^2\varphi} = \operatorname{tg}\chi,$$

so wird

$$\varkappa = \operatorname{tg}\frac{1}{2}\chi, \qquad n^2 = \frac{S^2 \cos 2Q + \sin^2\varphi}{1 - \varkappa^2}.$$

Für den Fall nun, der hier vorliegt, dass 2ψ sich sehr wenig von $\pi/2$ unterscheidet, wird, falls man setzt

$$2\psi = \frac{\pi}{2} - \varepsilon$$

und bis auf erste Ordnung in ε entwickelt:

$$Q = \frac{\pi}{2} - \frac{\varepsilon}{\sin\Delta}, \quad 2P = \Delta,$$

daher:

$$S = \sin\varphi \operatorname{tg}\varphi \operatorname{tg}\frac{1}{2}\Delta,$$

$$n\varkappa = \sqrt{S^2 - \sin^2\varphi}, \qquad n = \frac{\varepsilon}{\sin\Delta} \cdot \frac{S^2}{\sqrt{S^2 - \sin^2\varphi}} \quad \text{(streng)},$$

$$n\varkappa = S\left(1 - \frac{\sin^2\varphi}{2S^2}\right), \qquad n = \frac{\varepsilon}{\sin\Delta} S\left(1 + \frac{\sin^2\varphi}{2S^2}\right) \quad \text{(Näherung)}.$$

Hieraus ersieht man, dass bei kleinem ε der procentische Fehler in n sehr gross sein kann. Bei den hier gemachten Beobachtungen ist daher der procentische Fehler für $n\varkappa$ weit geringer (da Δ ziemlich sicher ist) als für n (da ε ziemlich unsicher ist).

Leipzig, Physik. Institut, 27. November 1897.

(Eingegangen 27. November 1897.)

12. *Die absolute Temperatur; von K. Schreber.*

1. Als Begriff der Temperatur eines Körpers definiren wir „seinen Wärmezustand genommen in Bezug auf die Fähigkeit, anderen Körpern Wärme mitzutheilen.“[1]) Um zu einer Messung der Temperatur zu gelangen, benutzen wir die Beobachtung, dass sich viele physikalische Eigenschaften von Körpern mit der Temperatur ändern. Von diesen greifen wir willkürlich eine heraus, z. B. die Aenderung des Druckes eines constant gehaltenen Volumens Wasserstoff und nennen die Zahl, welche nach irgend einem Zuordnungsprincip der thermoskopischen Druckanzeige und folglich dem Wärmezustand des mit dem Thermoskop im Wärmegleichgewicht befindlichen Körpers eindeutig zugeordnet ist, die Temperaturzahl oder kürzer die Temperatur des Körpers.[2])

Von den möglichen Zuordnungsprincipien hat man praktisch nur das eine, das Galilei'sche angewandt. Nach diesem ist die Temperaturzahl gegeben durch die Nummer des Gliedes derjenigen arithmetischen Reihe, nach welcher die Druckzunahmen, von dem, dem Schmelzpunkt des Eises als Anfangstemperatur Null entsprechenden Druck ausgehend, aufgezeichnet werden. Also

$$t = \frac{p - p_0}{\alpha \cdot p_0}, \tag{1}$$

wo p der der Temperatur t entsprechende Druck, p_0 der Druck beim Schmelzpunkt des Eises und $\alpha . p_0$ der constante Bruchtheil des Anfangsdruckes p_0 ist, um welchen der Druck bei der Temperatursteigerung um 1^0 zunimmt.

Den Factor α bestimmt man durch die Bedingung, dass dem Siedepunkt des Wassers die Zahl 100 zukommen soll. Bezeichnet man mit p_s den, dem Siedepunkt des Wassers entsprechenden Druck, so ist also α gegeben durch

$$\alpha = \frac{p_s - p_0}{100 \cdot p_0} = 0{,}0036678^3) = \frac{1}{273}.$$

1) Maxwell, Theorie der Wärme, deutsch von Neesen. p. 37. 1878.
2) Mach, Principien der Wärmelehre p. 46. 1896.
3) Landolt-Börnstein, Tabellen p. 110. 1894.

Mit Hülfe dieser Zahl hat man die definirende Gleichung (1) etwas umgeformt. Man erhält aus derselben

$$p = p_0 + \alpha p_0 t = p_0 . \alpha \left(\frac{1}{\alpha} + t\right).$$

Zählt man also die Temperatur nicht von dem in der Definition gebrauchten Anfangspunkt, sondern giebt diesem die Zahl 273, beginnt, mit anderen Worten, die Zählung der Temperatur bei einem Punkt, welchem nach der Definition die Zahl − 273 zukommt, so erhält man, wenn man $t + 273 = T$ setzt:

$$p = \alpha . p_0 . T. \tag{2}$$

Man bezeichnet die so definirte Temperaturzahl, welche mit der von Amontons zusammenfällt, vielfach als „absolute" Temperatur, obgleich ihr durchaus nicht die Eigenschaften zukommen, welche man von einem absoluten Maass verlangt. Ich werde sie mit dem ihrer Definition entsprechenden Namen als die von − 273 gezählte Galilei'sche Wasserstoffdruckscala bezeichnen.

Dadurch, dass Lord Kelvin in Anlehnung an diese Galilei'sche Scala eine, ebenfalls „absolute", richtiger aber „thermodynamische" genannte Scala definirt hat, hat sich vielfach die Ansicht verbreitet, als ob der Galilei'schen Wasserstoffdruckscala, wenigstens angenähert, das Recht einer absoluten Scala zukäme. Ich werde im Nachfolgenden zeigen, dass dieses nicht berechtigt ist.

2. Im Anfang dieses Jahrhunderts schlug Dalton ein anderes Zuordnungsprincip der Temperaturzahl zur thermoskopischen Anzeige vor. Nach ihm ist die Differenz zweier Temperaturzahlen gegeben durch die Nummer des Gliedes derjenigen geometrischen Reihe, nach welcher wir die Druckänderung zwischen den beiden Temperaturen aufzeichnen. Also

$$t - t' = \frac{1}{\alpha} \log \frac{p}{p'}, \tag{3}$$

t' und p' sind zwei beliebige, zu einander gehörige Werthe von Druck und Temperatur; wir können deshalb auch $t' = 0$ setzen und erhalten dann

$$t = \frac{1}{\alpha} \log \frac{p}{p_0},$$

wo p_0 der der Temperaturzahl 0 entsprechende Druck ist. Wo diese Temperatur 0 liegt, ist ganz gleichgültig. Den Werth von α fixiren wir durch die Bedingung, dass die Differenz zwischen der Temperaturzahl des Siedepunktes des Wassers und der des Schmelzpunktes des Eises 100 betragen soll. Also

$$\alpha = \frac{1}{100} \log \frac{p_s}{p_0} = \frac{1}{100} \log 1{,}36678 = 0{,}003\,1246 .$$

3. Obgleich die Gleichberechtigung dieser Scala mit der von Galilei anerkannt ist[1]), hat man sie doch nirgends benutzt, und ich muss deshalb einige der wichtigsten Gleichungen der Wärmelehre, bezogen auf die Dalton'sche Scala, hier angeben, da ich sie nachher brauchen werde. Die Ableitung dieser Formeln ist von der Ableitung der entsprechenden Formeln nach der Galilei'schen Scala so wenig verschieden, dass ich sie hier nicht ausführlich gebe.

Mit Hülfe der Dalton'schen Scala wird die Zustandsgleichung der vollkommenen Gase:

$$(4) \qquad p \,.\, v = p_a \,.\, v_a \,.\, e^{\alpha (t - t_a)} = n \,.\, B_a \,.\, e^{\alpha (t - t_a)},$$

wo p und v die der Temperatur t,

p_a und v_a die t_a entsprechenden Werthe von Druck und Volumen sind,

t_a ist der willkürlich zu wählende Anfangspunkt der Temperaturzählung,

n die Anzahl der gegebenen Grammmolecüle,

B_a eine nur von der Anfangstemperatur t_a abhängige, für ein Molecül aller Gase gleiche Constante.

Auch die B_a analoge Constante R in der Zustandsgleichung nach Galilei'scher Scala ist abhängig vom Anfangspunkt der Temperaturzählung; da dieser aber in der Definition schon festgelegt ist, so ist R scheinbar von der Temperatur unabhängig.

Bezeichnen wir mit t_g die Temperaturzahl und mit c_g die Molecularwärme nach der Galilei'schen Scala, so ist zunächst:

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = \frac{\partial Q}{\partial t_g} \cdot \frac{d t_g}{d t} .$$

1) Mach, l. c. p. 53.

Andererseits ist:

$$p\,v = p_0\,v_0\,(1 + \alpha_g \cdot t_g) = p_0\,v_0\,e^{\alpha\,(t-t_0)}\,,$$

folglich

$$\frac{d\,t_g}{d\,t} = \frac{\alpha}{\alpha_g} \cdot e^{\alpha\,(t-t_0)}\,.$$

Setzen wir dieses in die Definition der Molecularwärme ein, so erhalten wir:

$$c = c_g \frac{\alpha}{\alpha_g}\, e^{\alpha\,(t-t_0)}.$$

Da nun innerhalb der Temperaturgrenzen, zwischen welchen Regnault seine Versuche ausgedehnt hat, sich c_g als constant erwiesen hat, so ist die der Temperatur t_a entsprechende Molecularwärme c_a gegeben durch

$$c_a = c_g \frac{\alpha}{\alpha_g}\, e^{\alpha\,(t_a-t_0)}.$$

Division ergiebt:

$$c = c_a\, e^{\alpha\,(t-t_a)}\,.$$

Diese Ableitung gilt sowohl für constanten Druck als auch für constantes Volumen; also ausführlicher:

$$(5) \qquad \begin{cases} c_v = c_{va}\, e^{\alpha\,(t-t_a)}, \\ c_p = c_{pa}\, e^{\alpha\,(t-t_a)}\,. \end{cases}$$

Aus der aus dem ersten Hauptsatze für ein Molecül eines vollkommenen Gases folgenden Gleichung

$$d\,Q = c_v\,d\,t + p\,d\,v$$

erhält man der Reihe nach:

$$(6) \qquad \begin{cases} d\,Q = c_{va}\, e^{\alpha\,(t-t_a)}\,d\,t + B_a\, e^{\alpha\,(t-t_a)}\,\dfrac{d\,v}{v}\,, \\ d\,Q = c_{pa}\, e^{\alpha\,(t-t_a)}\,d\,t - B_a\, e^{\alpha\,(t-t_a)}\,\dfrac{d\,p}{p}\,, \\ d\,Q = \dfrac{c_{va}}{\alpha \cdot B_a}\,v\,dp + \dfrac{c_{pa}}{\alpha \cdot B_a}\,p\,.\,d\,v\,, \end{cases}$$

wo

$$(7) \qquad c_{pa} = c_{va} + \alpha\,.\,B_a.$$

Aus der Vereinigung von (5) und (7) ergiebt sich für das Verhältniss K der Molecularwärmen:

$$(8)\ K = \frac{c_p}{c_v} = \frac{c_{pa}}{c_{va}} = 1 + \frac{\alpha \cdot B_a}{c_{va}} = 1 + \frac{\alpha \cdot p_a \cdot v_a}{c_{va}} = 1 + \frac{\alpha \cdot p \cdot v}{c_v}.$$

Durch Integration der ersten Gleichung des Systems (6) für $dt = 0$ erhält man:

$$Q = B_a e^{\alpha(t - t_a)} \log \frac{v}{v_1}, \tag{9}$$

wo v_1 das Volumen am Anfang des isothermen Integrationsweges, v das am Ende desselben ist.

Für adiabatische Zustandsänderungen erhält man aus (6)

$$\begin{cases} 0 = c_{va}\, dt + B_a \dfrac{dv}{v}, \\ 0 = c_{pa}\, dt - B_a \dfrac{dp}{p}, \\ 0 = \dfrac{dp}{p} + K \dfrac{dv}{v}. \end{cases} \tag{10}$$

Durch Integration erhält man hieraus:

$$\begin{cases} \dfrac{v}{v_1} = e^{-\frac{\alpha(t - t_1)}{K - 1}}, \\ \dfrac{p}{p_1} = e^{+\frac{\alpha K(t - t_1)}{K - 1}}, \\ \dfrac{p}{p_1} = \left(\dfrac{v_1}{v}\right)^K; \quad p v^K = \text{const.} \end{cases} \tag{11}$$

Für einen einfachen Carnot'schen Kreisprocess mit den 4 Punkten $v_1 t_1$, $v_2 t_1$, $v_3 t_2$, $v_4 t_2$, wo $v_1 < v_2 < v_3 > v_4 > v_1$ und $t_1 - t_2 > 0$, erhält man zunächst durch Combination von 11_3 mit (4) zwischen den 4 Werthen von v die bekannte Beziehung

$$\frac{v_1}{v_2} \cdot \frac{v_3}{v_4} = 1.$$

Aus (9) erhält man dann für die bei t_1 aufgenommene und bei t_2 abgegebene Wärmeenergie Q_1 bez. Q_2:

$$Q_1 = B_a \cdot e^{\alpha(t_1 - t_a)} \log \frac{v_2}{v_1},$$

$$Q_2 = B_a \cdot e^{\alpha(t_2 - t_a)} \log \frac{v_3}{v_4}.$$

Das Verhältniss beider

$$\frac{Q_1}{Q_2} = e^{\alpha(t_1 - t_2)} \tag{12}$$

ist also nur von der Temperatur*differenz* der beiden Wärmereservoire abhängig, zwischen denen der Kreisprocess vor sich geht.

Ist t_z irgend eine beliebige Temperatur, so können wir mit deren Hülfe die Gleichung (12) umformen zu

$$\frac{Q_1}{e^{\alpha(t_1 - t_z)}} = \frac{Q_2}{e^{\alpha(t_2 - t_z)}}.$$

Zählen wir jetzt, wie es auch Clausius thut, abgegebene Wärmeenergie als negativ aufgenommene, so erhalten wir für einen stetig verlaufenden Kreisprocess

$$\int \frac{dQ}{e^{\alpha(t - t_z)}} = 0, \tag{13}$$

wo t die Temperatur ist, bei welcher das Wärmedifferential dQ aufgenommen wird. Gezählt wird die Temperatur von demselben willkürlichen Anfangspunkt, von dem aus die beliebige Temperatur t_z gezählt wird.

t_z bleibt selbstverständlich während des ganzen Processes ungeändert.

Aus (13) folgt, dass

$$dS_z = \frac{dQ}{e^{\alpha(t - t_z)}} \tag{14}$$

das vollständige Differential einer Function S_z ist. Clausius nennt die entsprechende Function die Entropie. Wollen wir diesen Namen für S_z beibehalten, so ist in Gleichung (14) das Differential der Entropie nur bis auf einen unbestimmten, von der Wahl von t_z abhängigen Factor gegeben.

4. Auf einen wichtigen Unterschied beider empirischen Scalen muss ich noch aufmerksam machen, ehe ich zur absoluten Temperatur übergehe.

Wenn man als Ausgangspunkt der Galilei'schen Scala nicht den Schmelzpunkt des Eises, sondern einen anderen, z. B. den Siedepunkt des Wassers wählt und, damit die Entfernung zwischen beiden dieselbe bleibt, dem Schmelzpunkt des Eises die Temperatur -100 zuordnet, so erhält man, wenn p_s und p_e die dem Siede- und dem Schmelzpunkt entsprechenden Drucke bezeichnen, für die Constante α' jetzt

$$\alpha' = \frac{p_e - p_s}{-100 \cdot p_s} = \frac{p_s - p_e}{100 \cdot p_s}.$$

Eine Beziehung zwischen α' und der früheren Constanten α erhält man, wenn $p_s = p_e(1 + 100\,\alpha)$ hier einsetzt.

$$\alpha' = \frac{(1 + 100\,\alpha) - 1}{100\,(1 + 100\,\alpha)} = 0{,}002\,6835\,.$$

Es ist also α' ganz bedeutend kleiner als α.

Daraus folgt aber, dass die Temperaturzahlen schneller wachsen, wenn man den Anfangspunkt nach oben verschiebt, oder dass die Länge eines Grades kleiner wird. Lässt man den Anfangspunkt ungeändert, so sind die Grade also um so kleiner, je höher die Temperatur ist.

Bestimmen wir für die Dalton'sche Scala den Werth von α, indem wir vom Siedepunkt ausgehen und dem Schmelzpunkt die Zahl — 100 zuordnen, so ändern sich nur die Vorzeichen auf den beiden Seiten der α bestimmenden Gleichung, während der Werth von α ungeändert bleibt. In der Dalton'schen Scala hat also 1 Grad stets dieselbe Länge, in welchem Theil der Scala er auch liegen möge.

5. Die beiden bisher von mir besprochenen Scalen, die Dalton'sche sowohl wie die Galilei'sche, sind nun beide willkürlich in Bezug auf die Wahl des Wasserstoffes als thermoskopischer Substanz und des Druckes als Kriterium der Temperaturzahl.

Von diesen beiden willkürlichen Annahmen suchte Lord Kelvin die Temperaturscala unabhängig zu machen, als er in der Sitzung der Philosophical Society zu Cambridge am 5. Juni 1848 eine thermometrische Scala auf Carnot's Theorie der bewegenden Kraft der Wärme gründete.[1]) Er sagt:

„Die charakteristische Eigenschaft der Scala, welche ich jetzt vorschlage, ist die, dass alle Grade denselben Werth haben, d. h. dass wenn die Wärmeeinheit von einem Körper A mit der Temperatur T dieser Scala übergeht auf einen Körper B mit der Temperatur $T - 1$, sie stets dieselbe mechanische Arbeit liefert, welches auch die Zahl T sei."

Implicite vorausgesetzt ist bei dieser Definition, dass der den Wärmeübergang ermittelnde Körper einen umkehrbaren Process durchmache.

Wäre Lord Kelvin die Temperaturscala seines Lands-

1) Phil. Mag. **33.** p. 313. 1848.

mannes geläufiger gewesen als die Galilei'sche, so würde er nicht nach einigen Jahren diese Definition durch eine zweite ersetzt haben:[1])

„Wenn irgend eine, einem vollkommen umkehrbaren Kreisprocess unterworfene Substanz an einem auf constante Temperatur gehaltenen Ort Wärme aufnimmt und an einem anderen ebenfalls auf constante Temperatur gehaltenen Ort Wärme abgiebt, so sind die Temperaturen dieser Orte proportional den im Kreisprocess aufgenommenen bez. abgegebenen Wärmeenergien."

Das Verhältniss dieser beiden Definitionen bespricht Mach[2]) mit folgenden Worten:

„In einer weiteren Arbeit kommt Thomson auf den Gedanken der absoluten Temperatur zurück. Er hatte vorgeschlagen, die Grade so zu bestimmen, dass die Wärmeeinheit in umkehrbaren Kreisprocessen von Grad zu Grad übergeführt dieselbe Arbeit liefert. Da nun die Carnot'sche Function ist $\mu = J/(a + t)$, so sieht man, dass μ für einen Grad des Luftthermometers kleiner wird, wenn t steigt. Demnach müssten nach der damals definirten Scala die Grade im Vergleich mit den Celsiusgraden desto grösser werden, je höher die Temperatur wird (vgl. hierzu oben § 4). Hierin würde eine bedeutende Unbequemlichkeit der neuen Scala liegen, welche auch noch unter der Voraussetzung aufgestellt wurde, dass die Wärmemenge unveränderlich ist. Die einstweilen gewonnene Aufklärung, sowie der Anblick der Gleichung

$$\frac{R}{T_2} = \frac{H}{T_1}$$

(H und R sind die die Niveaus T_1 bez. T_2 durchfliessenden Wärmemengen) mussten Thomson nun eine andere Definition der absoluten Temperaturscala nahe legen. Thomson denkt sich einen umkehrbaren Kreisprocess, in welchem nur bei zwei Temperaturen T_1, T_2 Wärmemengen Q_1, Q_2 aufgenommen oder abgegeben werden können. Die Temperaturen sollen nun so gezählt werden, dass dieselben den betreffenden Wärmemengen proportional sind, d. h. dass

1) Lord Kelvin, Phil. Trans. London **144.** p. 351. 1854.
2) E. Mach, Principien der Wärmelehre p. 287. 1896.

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{Q_1}{Q_2}.$$

Durch diese Definition kommt die neue Scala mit der Luftthermometerscala in Ueberenstimmung."

Nach dieser Ansicht von Mach, der wohl jeder zustimmen wird, ist also Lord Kelvin zu seiner zweiten Definition veranlasst worden durch den Anblick der der oben gegebenen Gleichung(12) entsprechenden Gleichung nach der Galilei'schen Scala. Diese zweite Definition ist demgemäss als keine selbstständige, sondern als eine vorgefundenen und als richtig angesehenen Verhältnissen angepasste Definition zu betrachten, während man der ersten jedenfalls das Prädicat der Selbstständigkeit zuerkennen muss.

Versucht man die erste Definition der absoluten Temperatur von Lord Kelvin in eine Formel zu kleiden, so muss man beachten, dass er zu der Zeit, wo er diese Definition gab, noch der Ansicht war, dass sich Wärmeenergie *nicht* in Arbeit umsetze. In einer Fussnote erwähnt er zwar die Versuche von Joule, Arbeit in Wärme umzusetzen; die entgegengesetzte Verwandlung hält er aber für noch nicht genügend experimentell erwiesen. Die Arbeiten von Mayer und v. Helmholtz kennt er nicht. Jetzt nach Anerkennung des Satzes von der Erhaltung der Energie weiss man, dass in jedem einfachen umkehrbaren Kreisprocess mit der Verwandlung von Wärme von höherer Temperatur in solche von niederer Temperatur gleichzeitig eine Verwandlung von Wärme in Arbeit verknüpft ist. Liefert also der von Lord Kelvin in seiner ersten Definition herangezogene Kreisprocess zwischen den Körpern A und B die Arbeit x, — gemessen im selben Maass wie die Wärmemengen, — so muss er in A die Wärme $1+x$ aufnehmen, wenn er in B die Wärme 1 abgeben soll. Nach der Definition soll nun $(1+x)/1$ ausschliesslich von der Temperaturdifferenz der beiden Wärmequellen A und B abhängig sein, unabhängig von der Lage dieser Differenz auf der Temperaturscala. Bezeichnet man allgemeiner die in B abgegebene Wärmeenergie mit Q_2, die in A aufgenommene mit $Q_1 = Q_2 + x$, so verlangt die Definition

$$\frac{Q_1}{Q_2} = f(t_1 - t_n).$$

Diese Bedingung wird am einfachsten durch die oben abgeleitete Gleichung (12) erfüllt, denn man kann dieselbe schreiben in der Form:

$$t_1 - t_2 = \frac{1}{\alpha} \log Q_1 - \frac{1}{\alpha} \log Q_2,$$

in welcher Form sie in Bezug auf die beiden Indices 1 und 2 symmetrisch ist und trotzdem aus den in absolutem Maass gegebenen Wärmeenergien die Differenz zweier Temperaturen ableitet.[1])

In dieser von Lord Kelvin herrührenden Form sind beide Definitionen gleichberechtigt; beide geben die Temperatur aus rein thermischen Gründen, unabhängig von irgend einer Substanz. Beide lassen aber noch die Länge des Grades unbestimmt. Es wird deshalb diejenige vorzuziehen sein, welche auch die Länge des Grades aus rein thermischen Gründen zu bestimmen gestattet.

Die zweite der Galilei'schen Scala angepasste Definition gestattet nun eine solche Erweiterung nicht, da ja die Länge eines Grades in verschiedenen Gegenden der Scala verschieden ist. Lord Kelvin muss deshalb seiner zweiten Definition noch eine willkürliche, an einen Stoff geknüpfte Bedingung zufügen. Er giebt zwei zur Auswahl an: entweder solle man einer bestimmten Temperatur eine willkürliche Zahl beilegen, z. B. dem Schmelzpunkt des Eises die Zahl 273, oder man solle die Differenz zwischen zwei bestimmten Temperaturen auf eine beliebige Zahl festlegen, z. B. die Differenz zwischen Schmelzpunkt des Eises und Siedepunkt des Wassers gleich 100 setzen.

Diese jetzt als Normalscala angesehene Temperatur verdient also nicht den Namen einer „absoluten" Temperaturscala, weil sie an einen Stoff gebunden ist. Ich werde sie als thermodynamische Temperaturscala bezeichnen.

---

1) Die zweite von Lord Kelvin gegebene Definition giebt auch zunächst allgemeiner das Verhältniss der beiden Temperaturen als Function des Verhältnisses der beiden Wärmemengen. Die einfachste Function, welche dieser Bedingung genügt und gleichzeitig in Bezug auf die beiden Indices 1 und 2 symmetrisch ist, ist das Verhältniss selbst. Lord Kelvin hat diese Ueberlegung in der von ihm gegebenen Form der Definition der Einfachheit halber weggelassen.

Diesen Mangel hat die ursprüngliche Definition von Lord Kelvin nicht, wenn wir sie dem Stande der Wissenschaft entsprechend erweitern und die Aequivalenz von Wärme und Arbeit in sie aufnehmen. Dadurch erhält sie folgenden Wortlaut:

„Die Differenz der Temperaturen zweier Körper A und B, von denen A die höhere Temperatur habe, soll 1^0 betragen, unabhängig in welchem Theil der Scala diese Differenz liegt, wenn mit dem Uebergang der Wärmeeinheit auf den Körper B vermittelst eines umkehrbaren Kreisprocesses zwischen A und B die Umsetzung der Wärmeeinheit in Arbeit verknüpft ist."

Gleichung 12 liefert dann

$$\alpha = \log 2 = 0{,}69315. \tag{15}$$

Und man erhält allgemein:

„Die Differenz der Temperaturen zweier Körper, zwischen denen ein umkehrbarer Kreisprocess stattfindet, bei welchem vom wärmeren Körper die Wärmeenergie Q_1 aufgenommen und dem kälteren die Wärmeenergie Q_2 abgegeben wird, ist gegeben durch die Gleichung

$$t_1 - t_2 = \frac{1}{\log 2} \cdot \log \frac{Q_1}{Q_2} ." \tag{16}$$

Diese durch Gleichung (16) definirte Temperatur ist gänzlich unabhängig von irgend welchem Stoff, die Ordnung der Zahlen sowohl, als die Länge eines Grades ist vollständig bestimmt durch Bedingungen der Thermodynamik; sie verdient dementsprechend das Prädicat einer *absoluten Temperaturscala.*

Ich hatte oben den Gradwerth der Dalton'schen Wasserstoffdruckscala festgelegt durch die Bedingung, dass die Entfernung zwischen Siedepunkt des Wassers und Schmelzpunkt des Eises 100^0 betragen solle. Ein Grad der absoluten Scala würde also ungefähr 221,8 solcher Dalton'schen Grade betragen, wenn wir den Wasserstoff als vollkommenes Gas ansehen dürften. Diese absolute Einheit ist also etwas gross. Man muss deshalb, um eine für praktische Verhältnisse passende Einheit zu haben, aus dieser absoluten eine praktische Einheit ableiten. Wählt man als solche den 200. Theil eines absoluten Grades, so würde die Entfernung vom Schmelzpunkt des Eises bis zum Siedepunkt des Wassers ungefähr 90^0 betragen; die Länge eines Grades also zwischen der Länge eines Celsius- und eines Réaumurgrades liegen.

6. Da die an realisirbaren thermodynamischen Maschinen vorgehenden Processe weit entfernt sind, vollkommen umkehrbare Kreisprocesse zu sein, so ist es experimentell ebenso unmöglich, durch Anwendung der von mir vervollständigten Definition die absolute Temperatur zu bestimmen, wie es für die thermodynamische des Lord Kelvin unmöglich ist. Es ist nun schon eine ganze Reihe von Wegen vorgeschlagen, von der empirischen Galilei'schen Scala zur thermodynamischen überzugehen. Eine der letzten Arbeiten, welche diese Beziehung aufzustellen bezweckt, ist wohl die Boltzmann'sche[1]), in welcher auch einige frühere erwähnt sind.

Boltzmann weist in dieser Arbeit nach, dass die Berechnung der thermodynamischen Temperatur aus der von −273 gezählten Galilei'schen unmöglich sei „ohne Zuziehung von Angaben über specifische Wärme oder über Temperaturänderung bei Ausdehnung etc. aus der blossen Beziehung zwischen Druck, Volumen und empirischer Temperatur für beliebige Körper".

Alles was nun von den Beziehungen zwischen Galilei'scher und thermodynamischer Temperaturscala nachgewiesen ist, gilt ohne weiteres auch für die Beziehungen zwischen Dalton'scher und absoluter Scala. Deshalb bleibt auch der von Boltzmann bewiesene, eben angeführte Satz hier geltend und die von ihm vorgeschlagene Benutzung der Differenz der beiden Molecülwärmen der Gase zur Berechnung der gesuchten Beziehungen lässt sich sofort übertragen.

Für homogene Körper ist die Molecülwärme bei constantem Druck gegeben durch die Gleichung

$$c_p = c_v + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_t + p\right]\left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p.$$

Setzt man in Gleichung (14) $dQ = dU + p\,dv$, so erhält man durch die bekannte Entwickelung

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_t + p = \frac{1}{\alpha}\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v,$$

sodass also

$$c_p - c_v = \frac{1}{\alpha}\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p = -\frac{1}{\alpha} \cdot \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v^2}{\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_t}.$$

1) L. Boltzmann, Wied. Ann. **53.** p. 948. 1894.

Bezeichnen nun γ_p und γ_v die beobachteten Molecülwärmen nach der empirischen Scala und ist ϑ die absolute, t die empirische Temperatur, so ist

$$\frac{d\vartheta}{dt} = -\frac{1}{\alpha(\gamma_p - \gamma_v)} \cdot \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v^2}{\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_t}.$$

Also

$$\vartheta - \vartheta' = \int_{t'}^{t} \frac{1}{\alpha(\gamma_v - \gamma_p)} \cdot \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v^2}{\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_t} dt. \tag{17}$$

7. Eine dem Wortlaut nach sehr abweichende, in Wirklichkeit aber mit der Definition von Lord Kelvin nahe zusammenfallende Definition der thermodynamischen Scala giebt Zeuner[1]) und nach ihm Budde[2]).

Budde leitet aus der vollständigen Uebereinstimmung der aus einem unendlich kleinen Carnot'schen Kreisprocess erhaltenen Gleichung

$$\frac{\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\partial Q}{\partial v}\right) - \frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{\partial Q}{\partial t}\right)}{\frac{\partial Q}{\partial v}} = \text{einer reinen Function von } t,$$

— wo t die empirische Temperatur, oder wie Budde sich ausdrückt, die thermometrische Scalenhöhe ist — mit der Bedingung dafür, dass $(M\,dx + N\,dy)$ einen integrirenden Divisor hat, welcher eine reine Function von x ist und welche lautet:

$$\frac{\frac{\partial N}{\partial x} - \frac{\partial M}{\partial y}}{N} = \text{einer reinen Function von } x,$$

die folgende Definition einer thermodynamischen Temperaturscala ab.

„Temperatur heisst derjenige integrirende Divisor des bei umkehrbaren Schritten verbrauchten Wärmedifferentials, welcher eine blosse Function der thermometrischen Scalenhöhe ist."

Diese Definition erweckt den Anschein einer grösseren mathematischen Schärfe als die von Lord Kelvin, in Wirklich-

1) Zeuner, Grundzüge der mech. Wärmetheorie p. 70. 1866.

2) E. Budde, Wied. Ann. **45.** p. 751. 1892; vgl. auch Fliegner, Züricher Vierteljahrsschrift **40.** p. 278. 1895.

keit aber ist sie unbestimmter. Die Analogie der beiden angeführten Gleichungen erfordert einfach die Bedingung, dass die Temperatur eine reine Function der thermometrischen Scalenhöhe sei, ohne irgend einen Anhalt über die Art der Function zu geben. Zeuner[1]) hebt deutlich hervor, dass es eine Hypothese sei, die Function gleich der Temperatur zu setzen, und der einzige Anlass zu dieser Hypothese ist die der Gleichung (12) entsprechende Gleichung nach der Galilei'schen Scala. Ausser dieser grösseren Willkür hat diese Definition gegen die von Lord Kelvin noch den Nachtheil, dass man aus ihr über die Eigenschaften der Scala gar nichts kennen lernt, während sie mit ihr gemeinsam die Unbestimmtheit der Grösse eines Grades hat, wie Budde auch angiebt.

Würde man veranlasst, durch Gleichung (12), $e^{\alpha \Delta \vartheta}$ als integrirenden Divisor nehmen, wogegen vom mathematischen Standpunkte gar nichts einzuwenden wäre, so würde man auf die von mir definirte absolute Temperatur kommen und die von Budde gegebene Beziehung zwischen absoluter und empirischer Temperatur würde die Form erhalten:

$$(18) \qquad \vartheta - \vartheta' = \int_{t'}^{t} \frac{1}{\partial Q / \partial v} \left[\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial Q}{\partial v} \right) - \frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{\partial Q}{\partial t} \right) \right] dt.$$

8. Die von mir durch sachgemässe Vervollständigung der ersten von Lord Kelvin gegebenen Definition der Temperatur erhaltene Definition liefert eine wirklich absolute, d. h. ausschliesslich durch Bedingungen aus dem Gebiete der Wärme definirte Temperaturscala entgegen der thermodynamischen Scala gemäss der zweiten Definition von Lord Kelvin, bei welcher die Länge eines Grades durch eine nicht dem Gebiete der Wärme ausschliesslich angehörige, an einen bestimmten Stoff geknüpfte Bedingung gegeben ist. Diese absolute Temperatur lässt sich aus der ihr nahe verwandten Dalton'schen Wasserstoffdruckscala durch dieselben Versuche berechnen, wie die thermodynamische aus der von — 273 gezählten Galilei'schen Wasserstoffdruckscala. Ausserdem bietet sie noch eine grosse Reihe von Vortheilen vor der thermodynamischen, welche sie allerdings zum Theil mit der Dalton'schen gemein hat.

1) Zeuner, l. c. p. 75.

Ein nicht hoch genug zu schätzender Vorzug ist die gleichmässige Länge eines Grades durch die ganze Scala hindurch, weil sie unmittelbar durch die Definition bedingt ist.

Der Einführung eines Normaldruckes von 10^6 C.G.S.-Einheiten[1]) bei der Bestimmung des Gasdruckes würde nicht mehr die Schwierigkeit im Wege stehen, dass damit auch die Länge eines Grades des Thermometers geändert werden müsse, da auch die Länge eines absoluten Grades thermodynamisch definirt ist.

Die Erweiterung der Zustandsgleichung der vollkommenen Gase für wirkliche, wie sie von van der Waals, Clausius u. a. versucht worden ist, hat sich nicht bewährt[2]), trotzdem Clausius in seiner Gleichung vier Constante hat, von denen drei durch Fehlerberechnung bestimmt werden, seine Gleichung also schon mehr den Werth einer Interpolationsformel hat. Aus der oben gegebenen Zustandsgleichung für vollkommene Gase, Gleichung (4), kann man auf einem sehr einfachen mathematischen Wege zu einer Aenderung derselben gelangen, welche sich der Zustandsgleichung der wirklichen Gase jedenfalls bedeutend annähert. Man erhält nämlich aus derselben die beiden partiellen Differentialquotienten:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p = \alpha . v \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v = \alpha . p .$$

Mathematisch normal wäre es nun, das α des ersten als Function des constant gehaltenen p und das α des zweiten als Function des constant gehaltenen v anzusehen; dadurch erhält man aber

$$dt = \frac{dp}{\alpha_v . p} + \frac{dv}{\alpha_p . v} .$$

Die Experimente bestätigen, dass die beiden α verschieden sind. Würden sie auch noch zeigen, dass α_p und α_v constante Grössen wären, so könnte man ohne weiteres integriren und die von Kuhn[3]) gegebene Gleichung erhalten:

$$p^{\alpha_p} . v^{\alpha_v} = {p_a}^{\alpha_p} . {v_a}^{\alpha_v} e^{\alpha_p . \alpha_v . (t - t_a)} .$$

In dieser Gleichung kommt keine durch Fehlerrechnung zu bestimmende Grösse vor; trotzdem giebt sie aber schon eine Gleichung für die Abkühlung bei den Ausströmungsversuchen von Thomson und Joule. Es ist die Abkühlung pro-

1) W. Ostwald, Allgemeine Chemie 1. p. 166. 1891.
2) L. Boltzmann, Wied. Ann. 53. p. 953. 1894.
3) Moriz Kuhn, Carl's Repert. 11. p. 327. 1875.

portional der Differenz $(\alpha_p - \alpha_v)$; sie giebt also für sämmtliche Gase mit Ausnahme des Wasserstoffes Abkühlung, für diesen Erwärmung. Nun zeigt sich aber, dass α_p und α_v nicht constant sind, sondern mit dem Druck bez. Molecülvolumen sich ändern. Ist diese Abhängigkeit experimentell hinreichend genau festgestellt, so erhält man durch Integration der gegebenen Differentialgleichung für dt eine rein experimentelle, von allen hypothetischen Vorstellungen freie Zustandsgleichung.

Vergleichen wir ferner den aus der Dalton'schen Gleichung folgenden Differentialquotienten

$$\left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p = \alpha \,.\, v$$

mit dem aus der Galilei'schen folgenden

$$\left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p = \alpha \,.\, v_{t_0, p},$$

so sieht man sofort einen bedeutenden Unterschied beider. Nach Dalton ist derselbe dem Volumen proportional, welches dem augenblicklichen Druck und der augenblicklichen Temperatur entspricht; nach Galilei dagegen dem Volumen, welches zwar dem augenblicklichen Druck, dagegen der Normaltemperatur entspricht. Consequent müsste man eigentlich erwarten: entweder das dem augenblicklichen Druck und Temperatur zugehörige Volumen — Dalton —, oder das dem Normaldruck und Normaltemperatur zugehörige. Der Galilei'sche Differentialquotient ist inconsequent.

Eine weitere Bemerkung will ich noch an die letzte Nummer des Abschnittes: Kritik des Temperaturbegriffes in Mach's Principien der Wärmelehre[1]) knüpfen. Mach sagt dort: „Der Temperaturbegriff ist ein Niveaubegriff, wie die Höhe eines schweren, die Geschwindigkeit eines bewegten Körpers, das electrische, das magnetische Potential, die chemische Differenz.“ Und schliesst daran an: „In den meisten Gebieten der Physik spielen nur die Differenzen der Niveauwerthe eine maassgebende Rolle. Die Temperatur scheint mit dem chemischen Niveau das gemein zu haben, dass der Niveauwerth als solcher maassgebend ist. Die festen Schmelzpunkte, Siedepunkte, kritischen Temperaturen, Verbrennungstempera-

1) l. c. p. 57.

turen, Dissociationstemperaturen sind hierfür naheliegende Beispiele.“ Nach der von mir aufgestellten absoluten Scala tritt nun die Wärme zu der Mehrzahl der Gebiete der Physik, in welcher die Differenz der Niveauwerthe eine Rolle spielt. Die von Mach angeführten festen Temperaturpunkte sind ebenfalls nur Differenzwerthe, nur muss man sie in passender Weise zu Paaren anordnen. Der Schmelzpunkt und Siedepunkt einer Substanz giebt das Temperaturintervall, innerhalb dessen ein Körper bei Atmosphärendruck als Flüssigkeit existirt; unterhalb dieses Intervalles zwischen $-\infty$ und dem Schmelzpunkt ist er fest, oberhalb zwischen Siedepunkt und $+\infty$ ist er Dampf. Dasselbe ist mit dem Paar: kritischer Schmelzpunkt und kritischer Siedepunkt der Fall. Verbrennungs- und Dissociationstemperatur hängen zu nahe mit dem chemischen Niveau zusammen, sodass aus rein thermischen Gründen über diese nichts gesagt werden kann. Das chemische Niveau aber ist noch zu wenig untersucht; spricht doch Mach z. B. in dem eben angeführten Satz einmal von der chemischen Differenz, dann vom chemischen Niveau als solchem. Eine Darstellung der Verbrennungs- und Dissociationstemperatur als Differenzwerthe muss ich also noch hinausschieben, bis die Eigenschaften des chemischen Niveauwerthes klargelegt sind.

9. Vergleicht man die vier in der vorliegenden Arbeit genannten Temperaturscalen: die Galilei'sche Wasserstoffdruckscala, die Dalton'sche Wasserstoffdruckscala, die thermodynamische Scala von Lord Kelvin und die von mir definirte absolute Scala, so erhält man folgende Uebersicht:

Die Galilei'sche Scala bedarf zu ihrer Definition des Wasserstoffes als thermoskopischer Substanz, eines Instrumentes zum Messen des Druckes des Wasserstoffs bei constant gehaltenem Volumen als des Kriteriums der Temperaturzahl, der Temperatur des schmelzenden Eises zur Festlegung des Anfangspunktes der Scala und endlich der Differenz der Temperaturen des schmelzenden Eises und des siedenden Wassers zur Bestimmung der Gradlänge.

Die Dalton'sche Scala bedarf ebenso des Wasserstoffs und eines Manometers und der Temperaturdifferenz zwischen schmelzendem Eis und siedendem Wasser zur Bestimmung der Gradlänge, dagegen nicht des schmelzenden Eises zur Festlegung des Anfangspunktes der Zählung.

Die *thermodynamische* Scala bedarf entweder der Temperatur des Schmelzpunktes des Eises oder der Differenz zwischen dieser und der des Siedepunktes des Wassers; dagegen ist sie von Wasserstoff und Manometer unabhängig.

Die von mir aufgestellte *absolute* Scala bedarf überhaupt keiner Substanz, sie ist vollkommen durch thermodynamische Principien festgelegt.

Zum Vergleich der bestimmten Temperaturen zukommenden Zahlen in diesen vier Scalen habe ich die folgende Tabelle zusammengestellt. Zur Berechnung der Zahlen der thermodynamischen und der absoluten Scala habe ich angenommen, dass Wasserstoff ein vollkommenes Gas sei, da Boltzmann[1]) eine Berechnung der thermodynamischen Scala auf Grund aller älteren und neueren Erfahrungen in Aussicht gestellt hat, und die Berechnung der absoluten Scala nur geringe Aenderungen dieser Rechnung bedingen würde.

Für die Dalton'sche Scala und die absolute habe ich als Anfangspunkt der Zählung ebenfalls den Schmelzpunkt des Eises gewählt zum bequemeren Vergleich mit der Galilei'schen und der thermodynamischen.

In der ersten Columne gebe ich den Druck des Wasserstoffes, wenn der beim Schmelzpunkt des Eises als Einheit gewählt wird.

In der zweiten, dritten, vierten, fünften Columne die Galilei'sche t_g, die Dalton'sche t_d, die thermodynamische T und die absolute Temperatur ϑ.

In der sechsten Columne eine bei der betreffenden Temperatur stattfindende besonders auffällige Aenderung einer Eigenschaft eines Körpers; fast alles Aggregatzustandsänderungen nach Landolt-Börnstein's Tabellen: *r* Erstarrungspunkt, *m* Schmelzpunkt, *i* Siedepunkt.

Tabelle.

p	t_g	t_d	T	ϑ		
0,10690	— 243,5	— 716	29,5	— 3,23	Krit. Temp. H_2	Olszewski[2])
0,13991	— 234,5	— 629	38,5	— 2,83	*i* H_2	
0,21519	— 214	— 492	59	— 2,21	*r* Stickstoff	
0,28845	— 194	— 398	79	— 1,79	*i* Stickstoff	
0,33613	— 181	— 349	92	— 1,57	*i* Sauerstoff	

1) L. Boltzmann, Wied. Ann. **53.** p. 954. 1894.
2) R. Olszewski, Wied. Ann. **56.** p. 133. 1895.

p	t_g	t_d	T	ϑ	
0,38747	— 167	— 303	106	— 1,37	*r* NO
0,43516	— 154	— 266	119	— 1,20	*i* NO
0,59654	— 110	— 165	163	— 0,75	*m* CS_2
0,61121	— 106	— 158	167	— 0,71	*i* Ozon
0,67357	— 89	— 126	184	— 0,57	*i* N_2O
0,85696	— 39	— 49	234	— 0,22	*m* Quecksilber
0,96332	— 10	— 12	263	— 0,05	*m* N_2O_4
0,97799	— 6	— 7	267	— 0,03	*m* Anilin
1,00000	0	0	273	0	*m* Eis
1,0294	+ 8	+ 9	281	+ 0,04	*m* Ameisensäure
1,0624	+ 17	+ 19	290	+ 0,09	*m* Essigsäure
1,0954	+ 26	+ 29	299	+ 0,13	*m* Diphenylmethan
1,1284	+ 35	+ 39	308	+ 0,17	*i* Aethyläther
1,1467	+ 40	+ 44	313	+ 0,20	*m* Phenol
1,1614	+ 44	+ 48	317	+ 0,21	*m* Phosphor
1,1981	+ 54	+ 58	327	+ 0,26	*i* Allylformiat
1,2127	+ 58	+ 62	331	+ 0,28	*i* Brom
1,2494	+ 68	+ 71	341	+ 0,32	*m* Azobenzol
1,2861	+ 78	+ 80	351	+ 0,36	*i* Aethylalkohol
1,3301	+ 90	+ 91	363	+ 0,41	*i* Aethylsulfid
1,3668	+ 100	+ 100	373	+ 0,45	*i* Wasser
1,4218	+ 115	+ 113	388	+ 0,51	*m* Schwefel
1,5533	+ 151	+ 141	424	+ 0,63	*i* Bromoform
1,6602	+ 180	+ 162	453	+ 0,73	*m* Lithium
1,8363	+ 228	+ 194	501	+ 0,88	*m* Zinn
1,9170	+ 250	+ 208	523	+ 0,94	*i* Benzoësäure
2,0563	+ 288	+ 231	561	+ 1,04	*i* Phosphor
2,3094	+ 357	+ 262	630	+ 1,18	*i* Quecksilber
2,5112	+ 412	+ 295	685	+ 1,33	*m* Zink
2,6432	+ 448	+ 311	721	+ 1,40	*i* Schwefel
3,2227	+ 606	+ 375	879	+ 1,65	*i* Zinchlorür
3,8243	+ 770	+ 429	1043	+ 1,94	*i* Cadmium
4,4111	+ 930	+ 475	1203	+ 2,14	*i* Zink
4,8145	+ 1040	+ 503	1313	+ 2,27	*m* Silber
5,9515	+ 1350	+ 571	1623	+ 2,57	*m* Stahl
7,6020	+ 1800	+ 649	2073	+ 2,93	höchste gasometr. gem. Temp. [1]
9.0692	+ 2200	+ 706	2473	+ 3,18	*m* Iridium
15,304	+ 3900	+ 873	4173	+ 3,94	Temperatur des electr. Lichtbogens — Rosetti
22,007	+ 6000	+ 989	6273	+ 4,46	Temperatur des electr. Lichtbogens — Dewar [2]

1) Biltz, Sitzungsber. d. Berl. Akad. d. Wissensch. p. 91. 1896.
2) Winkelmann, Handb. d. Physik 3. (1) p. 355. 1891.

Die drei Temperaturen an beiden Enden sind nicht eigentlich mit den übrigen zu vergleichen, da sie nur auf Grund unsicherer Extrapolationen erhalten sind; namentlich die beiden letzten positiven Temperaturzahlen zeigen eine zu grosse Differenz, 0,52 absolute Grade, als dass man die letzte Schätzung für richtig halten sollte. Lässt man diese weg, so umfasst das ganze uns bekannte Gebiet der Temperatur 7,17 absolute Grade. Die Mitte dieses Gebietes fällt mit dem Endpunkt des Temperaturintervalles zusammen, innerhalb dessen der Alkohol flüssig ist; also auch nahezu mit der Bluttemperatur.

Ein Vergleich der Columnen 4 und 5 zeigt ganz überraschend, wie sehr sich die Länge eines Grades der thermodynamischen Scala mit der Temperatur ändert; während an dem positiven Ende 2100° der thermodynamischen Scala 0,52 absoluten Graden entsprechen, sind am anderen Ende 9° thermod. äquivalent 0,60 absoluten. Einem Schätzungsfehler von 0,5° thermod. bei den kältesten Temperaturen entspricht also ein Schätzungsfehler von 130° thermod. am warmen Ende des bekannten Temperaturgebietes.

10. Zum Schluss will ich noch einige Formeln der Physik, in welchen nach der gebräuchlichen Galilei'schen Scala scheinbar eine einzige Temperaturzahl vorkommt, auf die von mir vorgeschlagene absolute Scala umrechnen, welche überall Temperaturdifferenzen verlangt. Ich wähle dazu aus der grossen Menge solcher Formeln die das eine Kapitel meiner jetzigen Vorlesung bildenden Gleichungen für die Bestimmung des Moleculargewichtes auf osmotischem Wege. Der Gang dieses Kapitels ist der, dass ich zuerst nach Arrhenius[1]) die Aenderung der Dampfspannung berechne und dann mit Hülfe der schon vorher abgeleiteten Differentialgleichung der Spannkraftscurve die Gefrier- und Siedepunktsänderungen bestimme.

Zur Bestimmung der Spannkraftscurve nach der absoluten Temperaturscala eliminiren wir auf dem von Clausius[2]) eingeschlagenen Wege U und S aus den beiden die Hauptsätze darstellenden Gleichungen und erhalten, wenn x und y irgend zwei Variable sind, welche den Zustand des Körpers vollständig bestimmen,

1) S. Arrhenius, Ztschr. f. physik. Chem. 3. p. 115. 1889.
2) Clausius, Mech. Wärmetheorie 1. Abschnitt V u. VI. 1887.

$$\frac{\partial}{\partial y}\cdot\frac{\partial Q}{\partial x}-\frac{\partial}{\partial x}\cdot\frac{\partial Q}{\partial y}=\frac{\partial p}{\partial y}\cdot\frac{\partial v}{\partial x}-\frac{\partial p}{\partial x}\cdot\frac{\partial v}{\partial y},$$

$$\frac{\partial}{\partial y}\cdot\frac{\partial Q}{\partial x}-\frac{\partial}{\partial x}\cdot\frac{\partial Q}{\partial y}=\alpha\left[\frac{\partial Q}{\partial x}\cdot\frac{\partial t}{\partial y}-\frac{\partial Q}{\partial y}\cdot\frac{\partial t}{\partial x}\right],$$

$$\frac{\partial p}{\partial y}\cdot\frac{\partial v}{\partial x}-\frac{\partial p}{\partial x}\cdot\frac{\partial v}{\partial y}=\alpha\left[\frac{\partial Q}{\partial x}\cdot\frac{\partial t}{\partial y}-\frac{\partial Q}{\partial y}\cdot\frac{\partial t}{\partial x}\right].$$

Für Aggregatzustandsänderungen ist p ausschliesslich Function der Temperatur; setzen wir also $y=t$, so wird

$$\frac{\partial p}{\partial y}=\frac{dp}{dt}\quad\text{und}\quad\frac{\partial p}{\partial x}=0.$$

Nehmen wir als zweite Variable den Theil m des gegebenen Stoffes, welcher sich in dampfförmigem Zustande befindet, setzen also $x=m$, so giebt die letzte der drei angeführten Gleichungen:

$$\frac{dp}{dt}\cdot\frac{\partial v}{\partial m}=\alpha\cdot\frac{\partial Q}{\partial m}.$$

Nun ist $\partial v/\partial m=u$, wenn u die Differenz der Molecülvolumina beider Aggregatzustände ist, und $\partial Q/\partial m=q$ die latente Molecülwärme der Zustandsänderung. Also ist

$$\frac{dp}{dt}=\alpha\cdot\frac{q}{u} \tag{19}$$

die Differentialgleichung der Spannkraftscurve.

Für die Aenderung des Druckes einer Dampfsäule mit der Höhe erhält man ohne weiteres

$$\frac{d\pi}{dh}=-\frac{\mu\cdot\pi_h}{B_a\cdot e^{\alpha(t-t_a)}},$$

wenn μ das Moleculargewicht des Dampfes ist und für diesen die Gasgesetze als richtig angesehen werden dürfen. Integration ergiebt

$$h=\frac{B_a e^{\alpha(t-t_a)}}{\mu}\cdot\log\frac{\pi}{\pi'},$$

wenn π der der Höhe 0 und π' der h entsprechende Druck ist. Daraus ergiebt sich für den osmotischen Druck p einer Lösung, deren Dampfdruck π' ist,

$$p=\frac{\sigma\cdot B_a e^{\alpha(t-t_a)}}{\mu}\log\frac{\pi}{\pi'}.$$

Das specifische Gewicht σ einer Lösung, welche im Volumen v M g Lösungsmittel und M g gelösten Körper enthält, ist

$$\sigma = \frac{\mathsf{M} + M}{v},$$

also

$$p = \frac{\mathsf{M} + M}{\mu} \cdot \frac{B_a e^{a(t-t_a)}}{v} \log \frac{\pi}{\pi'}.$$

Ganz allgemein ist das Moleculargewicht eines Körpers

$$m = B_a \cdot \frac{M \cdot e^{a(t-t_a)}}{p \cdot v}.$$

Vereinigt man die beiden letzten Gleichungen und setzt

$$\mathsf{M} = \nu \cdot \mu \quad \text{und} \quad M = n \cdot m,$$

so erhält man

$$\log \frac{\pi}{\pi'} = \frac{n}{\nu\left(1 + \frac{M}{\mathsf{M}}\right)}. \tag{20}$$

Für verdünnte Lösungen ist $\pi'/\pi = 1 - \varepsilon$, wo ε nahe 0 und M/M ebenfalls nahe 0. Man darf also die Reihenentwickelung auf beiden Seiten mit dem ersten Gliede abbrechen und erhält

$$\frac{\pi - \pi'}{\pi} = \frac{n}{\nu}$$

oder

$$m = \mu \cdot \frac{M}{\mathsf{M}} \frac{\pi}{\pi - \pi'}.$$

Vernachlässigt man jetzt in (19) das Molecülvolumen der Flüssigkeit neben dem des Dampfes, so ist

$$u = \frac{B_a e^{a(t-t_a)}}{\pi}.$$

Dieses setzen wir ein und integriren unter der Annahme, dass q constant ist; dann erhalten wir für die Dampfspannung des Lösungsmittels

$$\log \pi = -\frac{q}{B_a} e^{-a(t-t_a)} + c.$$

Und für die der Lösung, wenn q in beiden Fällen dasselbe bleibt:

$$\log \pi' = -\frac{q}{B_a} \cdot e^{-a(t'-t_a)} + c'.$$

Beobachten wir die Dampfspannungen bei derselben Temperatur, so ist

$$\log \frac{\pi}{\pi'} = c - c'.$$

Beobachten wir dagegen die Temperaturen bei demselben Druck[1]), so erhalten wir

$$0 = -\frac{q}{B_a}\left[e^{-\alpha(t-t_a)} - e^{-\alpha(t'-t_a)}\right] + c - c'.$$

Eliminirt man die Differenz der Constanten, so wird

$$\log\frac{\pi}{\pi'} = \frac{q}{B_s}.(1 - e^{-\alpha.\Delta t}) = \frac{q.\alpha}{B_s}.\Delta t, \tag{21}$$

wo B_s der dem Siedepunkt des Lösungsmittels entsprechende Werth von B und Δt die Siedepunktsänderung ist. Entwickelt man Gleichung (20) nur auf der rechten Seite, so erhält man:

$$\frac{n}{\nu} = \frac{q.\alpha}{B_s}\Delta t$$

und daraus auf bekanntem Wege

$$m = P.\frac{\mu.B_s}{100.q.\alpha}.\frac{1}{\Delta t} = \frac{P}{\Delta t}.S, \tag{22}$$

wo $S = (\mu B_s/100.q.\alpha)$ die moleculare Siedepunktserhöhung, eine für jedes Lösungsmittel constante Grösse ist. P ist die Anzahl Gramm auf 100 g Lösungsmittel.

Es ist sofort einzusehen, dass man für die moleculare Gefrierpunktserniedrigung eine ebenso einfache Formel erhält.

Da dasselbe auch für die anderen Gebiete der Physik gilt, so hat die von mir definirte absolute Temperatur neben ihrer in der rein thermodynamischen Definition liegenden theoretischen Bedeutung noch den für die Praxis in Betracht kommenden Vortheil, dass sie nicht nur keine Erschwerung der Darstellung mit sich bringt, sondern vielmehr gelegentlich, wie man an der Differentialgleichung der Spannkraftscurve sieht, sogar eine Erleichterung.[2])

1) Welche Beziehung zwischen den Drucken p' und B bei dieser Entwickelung in Nernst, Theoretische Chemie p. 126. 1893 besteht, ist nicht erklärt und wohl auch nicht zu erklären.

2) Eine ausführlichere Darstellung der in dieser Arbeit entwickelten Sätze wird in den Mittheilungen aus dem naturwissenschaftlichen Verein für Neuvorpommern und Rügen für das Jahr 1897 erscheinen.

Greifswald, November 1897.

(Eingegangen 1. December 1897.)

13. *Das Johanniskäferlicht und die Wirkung der Dämpfe von festen und flüssigen Körpern auf photographische Platten;* von H. Muraoka und M. Kasuya.

Dass durch Filtration des Lichtes, welches Johanniskäfer aussenden, Strahlen erhalten werden, welche ähnliche Eigenschaften besitzen wie *X*- oder Uranstrahlen, haben wir[1]) im vorigen Jahre berichtet. Auch Henry[2]), R. Dubois[3]), K. Shimada[4]) und D. Turner[5]) haben ähnliche Erscheinungen beobachtet; doch werden die Insecten, mit welchen sie und wir gearbeitet haben, wahrscheinlich nicht alle von derselben Gattung sein. Auf die Frage von S. P. Thompson[6]) können wir nur soviel erwidern, dass wir wahrscheinlich mit Luciola Pictcollis, *K.* und Luciola victicollis, *K.* zu thun haben. In Japan sollen sehr viele Species von Johanniskäfern existiren In der Umgebung von Tokyo, wo man eigentlich viel weniger Johanniskäfer findet, als in unserem Districte Kyoto, sollen etwa 8—9 Species bekannt sein.

In diesem Jahre beschäftigten wir uns wieder mit demselben Gegenstande, wir suchten zunächst die Polarisation und Refraction nachzuweisen. Einige Beobachtungen scheinen zwar dafür zu sprechen, lassen aber nichts mit Sicherheit behaupten. Das Spectrum des natürlichen Käferlichtes ist vollständig continuirlich, enthält weder helle noch dunkle Linien. Es erstreckt sich von etwa *B* bis ein wenig jenseits von *F*, sodass es etwas länger zu sein scheint als C. A. Young[7]) beobachtet hat, denn er sagt, es reiche bis *F*, was vielleicht von der

1) H. Muraoka, Journ. of the College of Science **9.** II. p. 129; Wied. Ann. **59.** p. 773. 1896.

2) Henry, Compt. rend. **128.** p. 400.

3) R. Dubois, Compt. rend. Soc. Biol. 1896.

4) K. Shimada, Tokyo Gakugei Sassi **188.** p. 225.

5) S. P. Thompson erwähnt davon in Nature 10. Juni. p. 126. 1897.

6) S. P. Thompson, Nature 10. Juni. p. 126. 1897.

7) C. A. Young, American Naturalist **3.** p. 615. 1870.

Verschiedenheit der Species herrührt. Uebrigens scheint ein und derselbe Käfer nicht immer dasselbe Licht auszustrahlen. Um zu sehen, ob es ultraviolettes Licht enthält, suchten wir das Spectrum zu photographiren. In $3^1/_2$ Stunden erhielten wir eine Photographie, welche nicht länger ist, als man mit den Augen sieht; aber damit können wir doch nicht behaupten, dass ultraviolettes Licht fehlt, weil wir in Ermangelung des Quarzprisma ein gewöhnliches Glasprisma angewendet haben.

Im übrigen wiederholten wir Versuche vorigen Jahres, bestätigten dieselben meistentheils, aber theilweise fanden wir nicht ganz übereinstimmende Resultate und einige Erscheinungen lassen uns zweifeln, ob sie den filtrirten Käferstrahlen allein zuzuschreiben wären. Wir fanden nämlich, dass viele feste Körper auf photographische Platten wirken, wenn nur die Expositionszeit lang genug ist. Wir sind durch einen Brief von Sir G. G. Stokes zu der Idee geführt worden, zur Erklärung der Erscheinungen ausser Strahlenwirkung noch nach einem zweiten Grunde zu suchen. Da wir nach seinem Rathe gearbeitet haben, so erlauben wir uns den Inhalt seines Briefes, soweit es hier nothwendig ist, dem Sinne nach wiederzugeben:

„Johanniskäfer habe ich nur einmal flüchtig gesehen und kann nichts Sicheres darüber sagen, aber sein plötzliches Leuchten und Verblassen (wenn auch nicht momentan), erinnerte mich lebhaft an die Erscheinung electrischer Entladung. Möglicherweise besitzt der Käfer die Fähigkeit, nach Willen Electricität zu entladen, wie manche electrische Fische. Wäre das wirklich der Fall, so könnte man einen Theil (nur einen Theil) der photographischen Wirkungen, welche Sie beschreiben, dieser Entladung zuschreiben. Es ist bekannt, dass Röntgen- oder Uraniumstrahlen die Luft chemisch wirksam machen und ein in derselben befindliches vorher geladenes Metall entladen. Aehnlich könnte die Sache auch bei Käferstrahlen sich verhalten. Unter dieser Annahme kann man nun die Erscheinung Ihres Experimentes Nr. I [1]) in folgender Weise erklären: Die Käferstrahlen, welche durch schwarzes Papier hindurchgegangen sind, machen die Luft chemisch wirksam und versetzen die Kupferplatte in ein gewisses Potential. Die Electri-

1) H. Muraoka, Wied. Ann. l. c.

cität kriecht dann längs des Cartonpapieres und wirkt auf die photographische Platte. Nach dieser Ansicht werden Sie einsehen, dass in Ihren Experimenten zwei vollständig verschiedene Processe vor sich gehen und einer der beiden Processe, oder beide zusammen, Erscheinungen hervorbringen, welche Sie beobachten. Der eine Process ist nämlich derjenige der filtrirten Käferstrahlen, welcher sich ähnlich verhält, wie das gewöhnliche Licht, und der andere Process ein schwacher, electrischer Strom, welcher allerdings in den filtrirten Käferstrahlen seinen Ursprung hat. Ich glaube nicht, dass Käferstrahlen durch eine Kupfer- oder Zinkplatte hindurchgehen, ohne dass sie sehr dünn ist. Was also scheinbar durch sie hindurchgeht, wird in der Wirklichkeit seinen Grund in dem electrischen Strom haben. Wenn Sie also die Kupferplatte gut zur Erde ableiten, so werden Sie wahrscheinlich sehen, dass die ganze Erscheinung aufhören wird. Oder, wenn Sie auf eine photographische Platte eine dünne Glimmerplatte legen, so werden Sie sehen, dass die Wirkung des electrischen Stromes aufhört, während die Strahlenwirkung nicht beeinflusst wird."

Wir experimentirten nach diesem freundlichen Rathe von Sir G. G. Stokes und fanden, dass die Isolirung der photographischen Platte durch Glimmerplatte genau die Erscheinung zeigt, wie Sir G. G. Stokes vorausgesehen hat (wird weiter unten beschrieben), aber die Erdleitung der Kupferplatte keinen Einfluss auf das Phänomen ausübt. Um electrische Entladung der Käferstrahlen nachzuweisen, untersuchten wir sie electrometrisch, bekamen aber ein negatives Resultat.

Wenn es demnach unwahrscheinlich erscheint, dass Electricität eine Rolle spielt, so sind wir doch durch den Wink des Sir G. G. Stokes zur Idee geführt worden, ausser der Strahlenwirkung noch nach einer zweiten Ursache zu suchen, um die beobachteten Erscheinungen zu erklären und glauben als solche die Verdampfung gewisser Stoffe von der Oberfläche der bei der Photographie benutzten Gegenstände gefunden zu haben.

Als wir einmal bei der Wiederholung des Versuches I die Käfer mit ein wenig Wasser bespritzten, bekamen wir eine weit stärkere Wirkung unter dem Cartonpapier.

Wir dachten daher, dass die Feuchtigkeit, welche bei den Experimenten mit Johanniskäfern niemals ganz zu ver-

meiden ist, die Ursache der Schwärzung unter dem Cartonpapier sein könnte. Um dies zu prüfen, führten wir einen Versuch ohne Käfer aus, indem wir das schwarze Packpapier ein wenig befeuchteten, und fanden die Schwärzung unter dem Cartonpapier. Um zu sehen, ob Wasserdampf allein die nämliche Wirkung ausübe, füllten wir eine kleine Porzellantasse bis etwa $^2/_3$ der Höhe mit Wasser und legten darauf eine photographische Platte. Das Ganze wurde in einen lichtdicht schliessenden Kasten hineingelegt (dieser Kasten diente für alle folgende Versuche) und fünf Tage stehen gelassen. Die Entwickelung zeigte, dass Wasserdampf nicht schwärzend wirkt, sondern im Gegentheil derjenige Theil, welcher dem Wasserdampf ausgesetzt war, heller und durchscheinender wurde, als die Umgebung. Darnach ist klar, dass die schwärzende Wirkung des Cartonpapieres nicht in der Feuchtigkeit allein liegt, sondern sie muss vielmehr in dem Stoffe liegen, welchen das Cartonpapier und das schwarze Packpapier unter dem Vorhandensein des Wasserdampfes verbreiten. In der That erhält man, wenn man in dem vorigen Versuche in das Wasser fein zertheiltes Cartonpapier hineinthat, die schwärzende Wirkung.

Nachdem diese Thatsache gefunden worden ist, lag die Idee nahe, die Wirkung flüchtiger Gegenstände auf eine photographische Platte zu untersuchen. Zu dem Ende machten wir auf eine etwa 2 cm dicke Ebonitplatte mehrere Höhlungen, brachten verschiedene Substanzen hinein, sodass über denselben noch kleine Spielräume übrig blieben, und legten auf diese eine empfindliche Platte. Im Folgenden theilen wir die Resultate mit, indem wir die Körper nach dem Grade der schwärzenden Wirkung anordnen.

Versuch 1: Harz, Caffee, Zimmt, Nelke, Bisam.

Versuch 2: Caffee, Harz, Kampher, Thee, Nelke.

Versuch 3: Rother Pfeffer, Reiskleie, Leim, Nelke, Xanthoxylon pipritum, Sandelholz, Reis.

Die Wirkung von Harz und Caffee ist stärker als von Zink, über welches bald gesprochen werden soll.

Um Flüssigkeiten zu untersuchen, brachten wir dieselben in Porzellantassen und verfuhren ebenso, wie wir vorher mit Wasser experimentirt hatten. Terpentinöl, Quecksilber,

Alkohol wirken recht stark. Bei Terpentinöl ist die Wirkung so stark, dass bei der Entwickelung eine tintenartige Masse sich allmählich entwickelt und schliesslich die ganze afficirte Schicht kreisförmig sich auflöst. Bei Fenchelöl und Citronenöl werden die afficirten Stellen etwas gelblich, Holzgeist macht die Schicht faltig, aber nicht schwarz.

Die Thatsache, dass Harz so stark wirksam ist, veranlasste uns zu der Vermuthung, dass in den Holzplattenphotographien des vorigen Jahres das Harz, welches im Holz, hauptsächlich in den Fasern enthalten ist, einen gewissen Einfluss gehabt haben kann. Wir untersuchten daher Holzplatten ohne Johanniskäfer und fanden, dass sie in 3—5 Tagen auf photographische Platten wirkten, und zwar wurde die Stelle unter den Fasern dunkler. Trennt man aber nach Stokes die Holzplatte und die photographische Platte mit einer dünnen Glimmerplatte, so erhält man die Fasern heller, indem offenbar nun die Strahlenwirkung zu Tage tritt. Darnach sind die Erscheinungen, welche wir im vorigen Jahre bei Holzplatten beobachtet haben und als deren Ursache wir die Verschiedenheit der Filtersubstanzen ansahen, nunmehr durch die Wirkung der Harzdämpfe zu erklären. Wenn nämlich die Wirknng der filtrirten Käferstrahlen grösser ist, als diejenige des Harzes, so erscheinen die Fasern heller als die weicheren Stellen und umgekehrt.

Besonders auffallend und unerklärlich sind die Wirkungen von Metalldämpfen, mit welchen H. Pellat[1]), R. Colson[2]) und S. Sano gearbeitet haben sollen. Da wir die Originalabhandlungen der beiden ersteren nicht haben und der letztere seine Resultate noch nicht veröffentlicht hat, so wissen wir die Einzelheiten ihrer Arbeiten nicht und können hier nur das mittheilen, was wir beobachtet haben, ohne die genannten Arbeiten genügend zu berücksichtigen.

Wir fanden auch, dass Zink, Cadmium und Magnesium die Eigenschaft haben, auf photographische Platten zu wirken. Die Ursache suchten wir in einer der drei folgenden Wirkungen:

---

1) H. Pellat, Beibl. **20.** p. 768. 1896.
2) R. Colson, Beibl. **20.** p. 980. 1896.

1. In der Phosphorescenz, von welcher auch H. Pellat spricht.

2. In den unsichtbaren Strahlen, wie Le Bon und andere behaupten, und

3. In den Dämpfen der Metalle, wie Pellat zu glauben scheint.

Um zu sehen, ob die Phosphorescenz die Ursache sei, wie es bei Uranium der Fall ist, theilten wir eine Zinkplatte in zwei Theile; den einen Theil bewahrten wir 5 Tage lang im Dunkeln auf, während der andere Theil vor dem Fenster dem Sonnenlichte ausgesetzt wurde. Diese beiden Platten legten wir auf eine photographische Platte und behandelten in üblicher Weise. Wir fanden keinen Unterschied in ihrer Wirkung. Um zu sehen, ob unsichtbare Strahlen vorhanden seien, legten wir zwischen eine Zinkplatte und eine photographische Platte ein dünnes Stück Glimmer oder eine Glasplatte und erhielten keine Wirkung. Auch haben wir die oben erwähnten Sätze von festen und flüssigen Körpern (Harz, Kampher, Alkohol etc.) mit Glimmerscheidung untersucht und fanden keine Wirkung. Darnach scheint eine Strahlenwirkung nicht vorhanden zu sein, vorausgesetzt allerdings, dass Glimmer oder Glas für die gedachten Strahlen durchlässig sind. Wenn somit für die Erklärung dieser Erscheinung nichts mehr übrig bleibt, als die Wirkung der Dämpfe, welche von den Körperoberflächen sich verflüchtigen, so sind doch noch einige Erscheinungen beobachtet worden, welche auch dadurch nicht erklärt werden können. Cadmium und Magnesium schwärzen nämlich die photographische Platte nur an den äussersten Umfängen ihrer Figuren, aber nicht an den mittleren Theilen derselben.

Nur einmal, als wir durch Giessen eine sehr frische Oberfläche von Cadmium herstellten, erhielten wir eine über diese Fläche überall gleichförmige Schwärzung.

Im Verlaufe unserer Untersuchungen erzählte D. Kikuchi von einer ganz merkwürdigen Erscheinung. Ein gewisser Prinz hatte nämlich einen photographischen Apparat für Reisezwecke, in welchem mehrere empfindliche Platten, jede Platte in einer Fassung von Eisenplatten, hintereinander eingelegt waren. Die letzte davon war mit Nummern versehen und Prinz beob-

achtete einmal, dass eine Ziffer in seiner Photographie zu Tage trat. Da man zum Schreiben auf Metallblech gewöhnlich Zinkoxyd, Lack etc. benutzt, so waren wir dadurch veranlasst, Zinkoxyd zu untersuchen und bekamen bei diesem dasselbe Resultat wie bei Cadmium und Magnesium, d. h. wenn man z. B. auf einer Glasplatte ein Quadrat voll mit Zinkoxyd anstreicht und in üblicher Weise untersucht, so bekommt man die Schwärzung nur von dem Umfange des Quadrates. Ein schmaler Strich wird jedoch als einfacher schwarzer Strich wiedergegeben. Japanischer Lack wirkt nicht auf photographische Platten. Sollten die obigen Ziffern mit japanischem Lack geschrieben gewesen sein, so muss die Wirkung von dem Kampher herrühren, welchen man manchmal mit Lack zu mischen pflegt.

Wir untersuchten auch Magnesium- und Cadmiumoxyd. Während das erstere keine Wirkung hat, zeigt das letztere wieder etwas, was weder durch Strahlung, noch durch Verdampfung erklärt werden kann. Wir nahmen zwei dicke Cartonscheiben *A* und *B*, beide von der Grösse einer photographischen Platte; *A* hatte einen kleinen, *B* einen grossen quadratischen Ausschnitt in der Mitte. Wir legten *A* auf eine Glasplatte und füllten den Ausschnitt mit Cadmiumoxydpulver aus. Auf *A* wurde *B* und darauf eine photographische Platte gelegt. Die Erwartung war, dass die Schwärzung sich über das grosse Quadrat von *B* erstrecken würde, indem der Dampf von dem kleinen Ausschnitte leicht nach dem grossen sich ausbreiten kann. Aber die Schwärzung beschränkte sich auf das kleine Quadrat. Giebt man *A* und *B* einen Abstand von etwa 1 cm und bringt einen Kupferstab zwischen dieselben, ohne sie zu berühren, so bekommt man über dem Kupferstab keine Schwärzung. Darnach scheint es eine Strahlung zu sein, aber es bleibt doch unerklärlich, warum die Strahlung nicht schräg nach dem grösseren Quadrate sich ausbreiten kann.

Physikalisches Institut Daisau Kotogakko in Kyoto.

(Eingegangen 24. November 1897.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

1898. ANNALEN № 2.
DER
PHYSIK UND CHEMIE.
NEUE FOLGE. BAND 64.

THE NEW PUBLIC LI
ASTOR, LENOX
TILDEN FOUNDAT

1. *Ueber die Spannung an dem Pole eines Inductionsapparates; von A. Oberbeck.*

(Zweite Mittheilung.)

8.

In der Abhandlung[1]), deren Fortsetzung hier mitgetheilt wird, habe ich eine Methode beschrieben, die Maximalspannung an dem Pole eines Inductionsapparates während der Thätigkeit desselben experimentell zu bestimmen. Hier sollen zunächst einige Umstände besprochen werden, welche die Höhe dieser Spannung beeinflussen (Abschnitt 8).

Auf Grund dieser und anderer früherer Untersuchungen können wir uns ein deutliches Bild von dem Mechanismus der Umformung eines niedriggespannten in einen hochgespannten Strom, wie derselbe sich bei jedem Inductionsapparat vollzieht, bilden, sodass wir wohl die Frage stellen dürfen, inwieweit die Berechnung des secundären Stromes, insbesondere aber der secundären Spannung möglich ist (Abschnitt 9).

Die besprochene Methode wird sodann auf die Beantwortung einiger naheliegender Fragen angewandt, besonders auf die Bestimmung des Zusammenhanges der Spannung mit der Schlagweite bei Funkenentladung (Abschnitt 10).

Als wichtigstes Resultat meiner ersten Untersuchung möchte ich den Satz ansehen, dass die secundäre Spannung in einfacher Weise von der Spannung des primären Stromes abhängt, indem sie derselben nahezu proportional ist. Da die Primärspannung leicht gemessen werden kann, so ist hierdurch die Möglichkeit gegeben, bei einem bestimmten Inductionsapparat und einem gegebenen Unterbrecher Inductionsströme von bekannter Spannung herzustellen und umgekehrt

1) A. Oberbeck, Wied. Ann. **62.** p. 109—132. 1897.

beim Experimentiren mit Inductionsströmen im geöffneten Stromkreis zu jedem Strom die Spannung durch Messung der Primärspannung zu bestimmen. Ferner ergiebt sich die Möglichkeit, die Maximalspannung auch dann noch angenähert zu berechnen, wenn dieselbe sich infolge ihrer Höhe der directen Bestimmung nach meiner Methode entzieht.

Hiernach war es nothwendig, die Primärspannung continuirlich verändern zu können. Zu diesem Zweck war die folgende Einrichtung getroffen. Eine Batterie von 9 Accumulatoren ist durch einen Starkstromwiderstand geschlossen. Da die Veränderung desselben aber sprungweise erfolgt, so wird ausserdem noch ein continuirlich veränderlicher Widerstand für feinere Regulirung hinzugefügt. Derselbe besteht aus einem cylindrischen mit Quecksilber gefüllten Glasgefäss, in welches eine Lampenkohle taucht. Letztere wird durch eine Zahnstange gehoben oder gesenkt. Die Vorrichtung bewährte sich sehr gut. Von den Enden des ganzen Widerstandes zweigt die Leitung zu dem Inductorium ab. Andererseits wird durch ein Voltmeter die Potentialdifferenz derselben beiden Punkte gemessen, während die Leitung zu dem Inductorium offen ist.

Um über die Gültigkeit des oben angeführten Satzes und über die Umstände, von denen die Transformationszahlen abhängen, weiteren Aufschluss zu erhalten, habe ich bei steter Benutzung desselben Inductoriums[1]) in der Anordnung ausserhalb desselben eine Reihe von Veränderungen vorgenommen. Dieselben bezogen sich zunächst auf die Frage, welchen Einfluss bei gleichbleibender Primärspannung Veränderungen des Widerstandes bez. der Widerstände in dem primären Stromkreis hervorbringen.

Diejenige Grösse, von der in erster Linie der Inductionsstrom bez. die Secundärspannung abhängt, ist die Stärke des primären Stromes im Augenbllick seiner Unterbrechung. Die Richtigkeit dieses Satzes ist noch vor kurzem von B. Walter[2]) nachgewiesen worden, welcher zeigte, dass man dieselbe Funkenstrecke mit sehr verschiedenen Primärspannungen erhalten kann, wenn man durch Veränderung der Schliessungs-

1) Es wurde das in meiner ersten Abhandlung p. 120 kurz beschriebene, grössere Inductorium benutzt.

2) B. Walter, Wied. Ann. **62.** p. 300—322. 1897.

zeit des primären Stromes die Endintensität desselben entsprechend verändert. Die Gleichung für dieselbe:

$$i = \frac{E}{w}\left(1 - e^{-\frac{w}{p}t}\right)$$

zeigt, dass man durch gleichzeitige Veränderungen von E und t dieselben Werthe von i erhalten kann.

Benutzt man stets wieder denselben Unterbrecher, sodass die Schliessungszeit des primären Stromes unverändert bleibt, und lässt man den Widerstand des primären Kreises w und den Selbstinductionscoefficienten p unverändert, so sind Stromstärken und Spannungen proportional. Daher ist in diesem Fall auch Proportionalität zwischen Primärspannung und Secundärspannung zu erwarten.

Bei meiner Versuchsanordnung (vgl. Fig. 1) ist der Strom i in dem Zweig c, in welchem sich die primäre Rolle R_1 und der Unterbrecher U befindet, bei der Induction wirksam, während die Spannungsdifferenz der Punkte A und B bei offenem Zweige c gemessen wird. Man kann die Stärke, welche der Strom i in der Zeit t erreicht, berechnen und gelangt zu einer Gleichung, welche derjenigen in dem unverzweigten Stromkreis ähnlich ist.

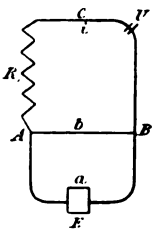


Fig. 1.

Es sei E die electromotorische Kraft der 9 Accumulatoren (18 Volt); a, b, c seien die Widerstände der betreffenden Zweige. Selbstinduction ist nur in dem Zweig c, welcher die primäre Rolle R_1 enthält, vorhanden. Der Coefficient derselben ist p. Ist endlich die Schliessungszeit t, so erreicht der Strom i den Werth:

$$i = \frac{P}{w}\left(1 - e^{-\frac{w}{p}t}\right).$$

Hierin ist die gemessene Potentialdifferenz:

$$P = \frac{Eb}{a+b},$$

$$w = c + a\frac{b}{a+b}.$$

Setzt man:

$$\frac{P}{E} = \varkappa,$$

so kann man auch schreiben:

$$w = c + \varkappa a.$$

Hiernach ist der in Betracht kommende Widerstand nicht constant, wenn wir die Spannung P, also auch den Factor $\varkappa$, verändern. Es entsteht die Frage, welchen Einfluss eine Veränderung von w auf die Secundärspannung ausübt. Die Beantwortung dieser Frage ist um so wichtiger, als die Secundärspannung noch von anderen Umständen abhängt, von denen die Theorie wohl kaum Rechenschaft geben kann. Hierbei ist vor allem die Schnelligkeit der Unterbrechung und die Beeinflussung derselben durch die Oeffnungsfunken zu rechnen.

Es wurde deshalb mit den folgenden drei Anordnungen experimentirt.

1. Der Zweig a besteht nur aus den 9 Accumulatoren und den erforderlichen Zuleitungsdrähten; ebenso der Zweig c nur aus der primären Rolle. Die einzelnen Widerstände waren gemessen worden und es hatte sich ergeben:

$$a = 0{,}54 \text{ Ohm}, \quad c = 0{,}24 \text{ Ohm}.$$

Wird die Primärspannung P von 2 auf 8 Volt gebracht, sodass $\varkappa$ von $^1/_9$ auf $^4/_9$ ansteigt, so wächst w von 0,30 bis 0,48 Ohm.

2. In den Zweig a wird noch eine Rolle von Constantandraht eingeschaltet, deren Widerstand 0,46 Ohm beträgt. Dann ist:

$$a = 1{,}00 \text{ Ohm}, \quad c = 0{,}24 \text{ Ohm};$$

w nimmt unter den gleichen Verhältnissen von 0,35 bis 0,68 Ohm zu.

3. Dieselbe Spirale wird jetzt in den Zweig c eingeschaltet. Es ist:

$$a = 0{,}54 \text{ Ohm}, \quad c = 0{,}70 \text{ Ohm}.$$

Der Widerstand w nimmt von 0,70 bis 0,94 Ohm zu.

Mit Benutzung dieser drei Anordnungen wurden Versuche über die Secundärspannung S, während die Primärspannung P von 2—8 Volt ansteigt, in der früher[1]) eingehend beschriebenen Weise angestellt.

Das Ergebniss derselben findet man in der Tabelle 13, wobei P in Volt, S in 1000 Volt[2]) angegeben ist.

1) A. Oberbeck, Wied. Ann. **62**. p. 125—129. 1897.

2) Für diese Einheit wäre wohl die Bezeichnung „Kilovolt" anzuwenden.

Tabelle 13.

Grosses Inductorium. Doppelhammer als Unterbrecher.

P	2	4	6	8
		Erste Anordnung.		
S	12,4	23,8	35,3	46,1
S/P	6200	5950	5863	5762
		Zweite Anordnung.		
S	11,9	21,6	30,5	38,6
S/P	5950	5320	5083	4825
		Dritte Anordnung.		
S	8,1	16,0	24,7	33,3
S/P	4050	4000	4117	4162

Hiernach ist ein Einfluss des Widerstandes w auf die Verhältnisszahlen und auf ihren Verlauf nicht zu verkennen. Besonders klein sind dieselben selbstverständlich, wenn man einen verhältnissmässig grossen Ballastwiderstand in den Zweig c einschaltet. Liegt derselbe in dem Zweig a, so ist die Abweichung von der Proportionalität von S und P bedeutend. Sind in beiden Zweigen die Widerstände möglichst klein, so sind die Transformationszahlen gross und nehmen bei einer Steigerung der Primärspannung auf das Vierfache nur um ungefähr 10 Proc. ab. Jedenfalls ist es zweckmässig, die Secundärspannung von der Primärspannung abhängen zu lassen und nicht von dem primären Strom, da ich keine Möglichkeit sehe, die Intensität desselben unmittelbar vor der Unterbrechung auf einfache Weise direct zu messen, wenn man mit einem automatischen, in dauerndem Gange befindlichen Stromunterbrecher zu thun hat. Hierzu kommt, dass doch im ganzen der Einfluss des Widerstandes in diesem Fall verhältnissmässig gering ist. Ich halte es sogar für möglich, dass der Exponent von e eine kleine Zahl ist. Bei 10 Unterbrechungen in der Secunde ist die Schliessungszeit t kleiner als $^1/_{20}$ sec. Da der Widerstand w klein, p sehr gross ist, so mag wohl die ganze Zahl wt/p kleiner als 1 sein. Entwickelt man daher die Exponentialfunction und bricht die Reihenentwickelung mit dem dritten Glied ab, so erhält man:

$$i = \frac{P}{p} t \left(1 - \frac{wt}{2p}\right).$$

Der Widerstand bez. Aenderungen desselben kommen daher erst in zweiter Linie in Betracht. Aus den beiden Formeln für die Intensität des Schliessungsstromes im Augenblick seiner Unterbrechung ersieht man, dass der Einfluss der *Schliessungszeit* von wesentlichem Einfluss ist.

Um daher eine möglichst hohe Secundärspannung zu erzielen, darf der Gang des Unterbrechers — wie bekannt — nicht zu schnell sein.

Ich habe aus diesem Grunde ein neues Exemplar des Doppelhammers herstellen lassen, bei welchem der Anker aus einer schwereren Eisenmasse bestand und mit diesem Unterbrecher viel höhere Secundärspannungen erhalten, wie zuvor. Auch der früher erwähnte Quecksilberunterbrecher von Hofmeister[1]) wurde wieder benutzt. Um mit demselben bei einer bestimmten Rotationsgeschwindigkeit dieselben Inductionswirkungen zu erhalten ist es nöthig, das Niveau des Quecksilbers in dem Porzellangefäss, in welchem die Unterbrechung stattfindet, stets auf gleiche Höhe zu bringen, da hiervon die Zeit abhängt, während welcher der primäre Strom geschlossen ist. Da diese Zeit möglichst lang sein soll, so ist die Höhe der einzufüllenden Quecksilbermenge nicht zu niedrig zu nehmen. Bei Beachtung dieser Umstände gab jetzt der Quecksilberunterbrecher recht hohe Transformationszahlen. Für beide Apparate sind in den folgenden Tabellen neue Beobachtungsreihen zusammengestellt. In denselben wird indess noch eine weitere Frage behandelt.

Bisher war stets die Spannung an dem einen Pole des Inductoriums untersucht worden, während der andere zur Erde abgeleitet war. Hier wird neben Versuchen nach der ersten Anordnung auch die Spannung untersucht, wenn der andere Pol[2]) ebenfalls isolirt ist. Wie zu erwarten war, geht dadurch die Spannung auf dem untersuchten Pol erheblich zurück, da jetzt der abgelegene Pol die *gleiche* Spannung von entgegengesetztem Vorzeichen annimmt.

Bei Inductorien, deren secundäre Rolle nicht gleichartig in Bezug auf die beiden Pole gewickelt ist, werden die beiden

1) F. Hofmeister, Wied. Ann. **62**. p. 379—383. 1897.

2) Ich will zur Abkürzung später hierfür den Ausdruck der „abgelegene Pol“ gebrauchen.

Spannungen *nicht* entgegengesetzt gleich.[1]) Durch besondere Versuche habe ich mich aber überzeugt, dass dies bei dem von mir benutzten Apparat der Fall ist.

In den Tabellen ist wie früher unter S die Maximalspannung zu verstehen, wenn der abgelegene Pol abgeleitet ist, während dieselbe für den Fall, dass letzterer isolirt ist, mit S' bezeichnet werden soll.

Tabelle 14.

Doppelhammer als Unterbrecher.

P	2	4	6	8	10
S	12,1	22,1	34,4	43,7	54,6
S/P	6050	5525	5733	5462	5460
S'	7,9	15,3	21,0	28,8	34,8
S'/P	3950	3825	3500	3600	3480
S'/S	0,656	0,692	0,615	0,659	0,637

Tabelle 15.

Quecksilberunterbrecher. Langsamer Gang.

P	2	4	6	8
S	16,0	29,6	42,0	57,5
S/P	8000	7400	7000	7188
S'	9,7	18,5	27,7	38,0
S'/P	4850	4625	4617	4750
S'/S	0,606	0,625	0,659	0,660

Der Gang der Spannungen S in ihrer Abhängigkeit von den Primärspannungen P ist im ganzen derselbe wie bei der Tab. 13.[2]) Bei einzelnen Reihen sind dieselben constant, bei anderen findet eine langsame Abnahme statt.

Auf Grund der zu diesen Tabellen führenden Versuche wurden die Maximalspannungen in den verschiedenen Reihen einmal mit den Entfernungen (r) der Spitze von der mit dem Inductorium verbundenen Kugel zusammengestellt und die Werthe von S als Functionen von r angegeben. Andererseits

1) Vgl. G. Wiedemann, Die Lehre von der Electricität 4. 2. p. 682. 1885.

2) Bei diesen und allen weiteren Versuchen wurde die „erste Anordnung" der in Tab. 13 mitgetheilten Versuche benutzt.

wurden Tabellen angefertigt, bei welchen nach den soeben mitgetheilten Versuchen die Secundärspannungen als Functionen von P dargestellt waren. Da der Zusammenhang zwischen beiden Grössen ein einfacher ist, so bin ich hierbei über das Bereich der eigentlichen Versuche herausgegangen.

Die höheren Werthe von S, welche Primärspannungen von mehr als etwa 10 Volt entsprechen, können deshalb nur einen geringeren Anspruch auf Genauigkeit machen.

Aus den mitgetheilen Tabellen ergiebt sich ein merkwürdiges Resultat. Man sollte erwarten, dass durch Isolirung des abgelegenen Pols die Secundärspannung auf die Hälfte ihres ersten Werthes heruntersinkt, da jetzt an dem isolirten Pol dieselbe Spannung mit entgegengesetztem Vorzeichen auftritt. Dies ist nicht der Fall. Die Verhältnisse S'/S sind erheblich grösser als $^1/_2$ und nähern sich vielmehr dem Werthe $^2/_3$. Ich werde später noch auf eine der möglichen Ursachen dieser Erscheinung eingehen. Jedenfalls war es für die Zwecke weiterer Untersuchungen nothwendig, auch diese Spannungen zu bestimmen, da ja bei den meisten Versuchen mit dem Inductorium *beide* Pole isolirt sind.

9.

Wir haben in dem vorangehenden Abschnitt gesehen, dass die Abhängigkeit der Secundärspannung von der Stärke des primären Stromes unmittelbar vor seiner Unterbrechung bez. von der Primärspannung experimentell geprüft werden kann. Es wäre von grossem Interesse, wenn man andererseits den Zusammenhang der Secundärspannung mit dem Bau des Inductoriums bez. den Bestimmungsstücken desselben angeben und erstere für einen gegebenen Apparat direct berechnen könnte.

Eine ausführliche Theorie dieser Erscheinungen ist von R. Colley[1]) entwickelt worden. Bei der Berechnung der Secundärspannung hat derselbe drei Hauptfälle unterschieden. Der secundäre Strom bei ungeschlossener Inductionsrolle kann entweder aperiodisch oder periodisch verlaufen, oder es kann der Grenzfall eintreten. Wir wollen hier die wohl wahrschein-

1) R. Colley, Wied. Ann. **44.** p. 109—132. 1891.

lichste Annahme machen, dass der secundäre Strom und die secundäre Spannung aus gedämpften Schwingungen bestehen. Dann gelten die Formeln (13) und (14) in Colley's Abhandlung.[1]) Der Berechnung derselben liegt folgende Auffassung des ganzen Vorganges zu Grunde.

Der primäre Strom wird in einem bestimmten Augenblick unterbrochen und ladet den primären Condensator auf ein ziemlich hohes Potential.[2]) Von der Schnelligkeit, mit der dieser Vorgang erfolgt und von dem Coefficienten der Induction des primären Systems in Bezug auf das secundäre hängt die Stärke des zunächst erregten Inductionsstromes ab. Die secundäre Rolle kann in erster Annäherung als eine Art Condensator angesehen werden, dessen Belegungen durch die secundären Windungen verbunden sind. Ist die Ladung dieses Condensators erfolgt, so hat die secundäre Spannung ihr Maximum erreicht. Vernachlässigt man die Rückwirkung der secundären Rolle auf die primäre, so kann man das nachfolgende Gleichungssystem zu Grunde legen.

$$w_1 i_1 + p_1 \frac{d i_1}{d t} + V_1 = 0,$$

$$w_2 i_2 + p_2 \frac{d i_2}{d t} + q \frac{d i_1}{d t} + V_2 = 0,$$

$$i_1 = c_1 \frac{d V_1}{d t},$$

$$i_1 = c_2 \frac{d V_2}{d t},$$

mit den Anfangsbedingungen[3]):

$$t = 0, \quad i_2 = V_1 = V_2 = 0, \quad i_1 = J.$$

Handelt es sich um den Werth des nach sehr kurzer Zeit erfolgenden Maximums der Secundärspannung, so kann man in den obigen Gleichungen auch noch die Glieder $w i$ vernachlässigen. Setzt man

$$\varkappa^2 = \frac{1}{p_1 c_1}, \qquad \lambda^2 = \frac{1}{p_2 c_2},$$

1) l. c. p. 117.

2) B. Walter giebt hierfür in seiner oben angeführten Untersuchung p. 322 einen Werth von etwa 2000 Volt.

3) Dieselben sind durch ein Versehen in meiner ersten Abhandlung p. 131 falsch angegeben worden.

so erhält man die Formel Colley's für die Secundärspannung[1]):

$$V_2 = \frac{q J \lambda^2}{\frac{\lambda^2}{\varkappa^2} - 1} \left\{ \frac{1}{\lambda} \sin \lambda t - \frac{1}{\varkappa} \sin \varkappa t \right\}.$$

Inzwischen hat auch B. Walter[2]) eine Berechnung des Maximums der Secundärspannung ausgeführt und giebt dafür den Werth

$$(V_2)_{\max.} = J \sqrt{\frac{p_2}{c_1}},$$

welcher später zu einer Zahlenberechnung benutzt wird. Abgesehen von der grossen Einfachheit dieses Ausdruckes war mir besonders auffallend, dass in demselben eine, wie ich glaube, wichtige Grösse: die Capacität des secundären Condensators c_2 nicht vorkommt. Dieselbe darf selbst bei kleineren Rollen nicht vernachlässigt werden, sobald es sich um schnell verlaufende Electricitätsbewegungen, besonders um electrische Schwingungen handelt. Ihr Einfluss bei einer grossen Inductionsrolle muss daher recht bedeutend sein. Aus meinen früheren Versuchen[3]) glaube ich schliessen zu dürfen, dass diese Capacität von derselben Grössenordnung, wie diejenige einer kleinen Leydener Flasche ist. In der Erwartung, dass es sich bei der Formel von Walter um einen speciellen Fall der Gleichung Colley's handelt, habe ich letztere zu vereinfachen gesucht.

Die Secundärspannung erscheint in derselben als Differenz zweier Schwingungen, welche den Eigenschwingungen des primären und des secundären Systems entsprechen. Es ist:

$$T_1 = \frac{\pi}{\varkappa} = \pi \sqrt{p_1 c_1}, \quad T_2 = \frac{\pi}{\lambda} = \pi \sqrt{p_2 c_2}.$$

Die Amplituden derselben verhalten sich wie ihre Schwingungszeiten. Es sollen nun die drei Fälle behandelt werden, wo $T_1 = T_2$, $T_1 < T_2$, $T_1 > T_2$ ist. Auch sollen diese Unterschiede so bedeutend sein, dass die schwächere Schwingung gegen die stärkere vernachlässigt werden kann.

1) In derselben sind die Dämpfungen vernachlässigt.
2) B. Walter, l. c. p. 317 u. 321.
3) A. Oberbeck, Wied. Ann. **62.** p. 128—130. 1897.

1. Es sei $\varkappa = \lambda$, $T_1 = T_2$.

$$V_2 = -\frac{Jq}{2\sqrt{p_1 c_1}} \sin \varkappa t = -\frac{Jq}{2\sqrt{p_2 c_2}} \sin \lambda t.$$

Macht man noch die Annahme:

$$q = \sqrt{p_1 p_2},$$

so ist

$$(V_2)_{\max.} = -\frac{J}{2}\sqrt{\frac{p_1}{c_2}} = -\frac{J}{2}\sqrt{\frac{p_2}{c_1}}.$$

2. Es sei $\varkappa$ gross im Vergleich zu λ. Dann ist

$$V_2 = -\frac{qJ}{\sqrt{p_2 c_2}} \sin \lambda t.$$

Die Schwingungen erfolgen mit der Schwingungsdauer der secundären Rolle. Mit Benutzung der obigen Annahme:

$$(V_2)_{\max.} = -J\sqrt{\frac{p_1}{c_2}}.$$

3. Es sei λ gross im Vergleich zu $\varkappa$.

$$V_2 = -\frac{qJ}{\sqrt{p_1 c_1}} \sin \varkappa t.$$

Die Schwingungen von der Dauer des ersten Systems herrschen vor.

$$(V_2)_{\max.} = -J\sqrt{\frac{p_2}{c_1}}.$$

Dies ist die von B. Walter gefundene Formel. Dieselbe setzt voraus, dass der secundäre Condensator von verschwindend kleiner Capacität ist.

Es entsteht nun die Frage, welcher der drei Fälle bei einem grösseren Inductionsapparat am wahrscheinlichsten ist und welche Maximalspannungen man dabei zu erwarten hat.

B. Walter hat für seinen Inductionsapparat drei der in Frage kommenden Constanten bestimmt: den Coefficienten der Selbstinduction des primären Kreises p_1, denjenigen des secundären Kreises p_2 und die Capacität des primären Condensators c_1. Er findet[1]):

$$p_1 = 0{,}1 \text{ Henry},$$
$$p_2 = 620 \text{ Henry},$$
$$c_1 = 0{,}2 \text{ Mikrof.}$$

1) B. Walter, l. c. p. 302. 304. u. 321.

Dann ist für den ersten Fall:

$$c_2 = \frac{1}{31000} \text{ Mikrof.}$$

Für

$$J = 1 \text{ Amp.},$$

$$(V_2)_{\max.} = 28000 \text{ Volt.}$$

Behalten wir dieselben Constanten bei, nehmen aber an, dass der secundäre Condensator von der Grössenordnung einer kleinen Leydener Flasche ist — etwa $^1/_{2000}$ Mikrof. — so ist entsprechend dem zweiten Fall

$$(V_2)_{\max.} = 17000 \text{ Volt.}$$

In dem dritten Fall, wo der secundäre Condensator verschwindend klein ist, wäre

$$(V_2)_{\max.} = 56000 \text{ Volt},$$

für $J = 1$ Amp.

Den *zweiten* Fall halte ich bei einem grösseren Inductorium für den wahrscheinlichsten. Doch ist die dort berechnete Spannung jedenfalls noch zu gross. Alle Vernachlässigungen, welche bei der Rechnung gemacht wurden: die Rückwirkung des secundären Stromes auf den Stromverlauf der primären Rolle, die Mitwirkung der Widerstände, endlich der Einfluss des Oeffnungsfunkens tragen noch dazu bei, die Spannung herunterzusetzen. Aber selbst wenn man alle diese Umstände in Rechnung ziehen wollte, so bleibt die Theorie des Inductionsvorganges, besonders in so weit es sich um die Berechnung der Maximalspannungen handelt, deshalb noch unvollständig, weil der secundäre Strom in der langen Drahtleitung nicht überall gleiche Phasen hat.[1]) Ich halte daher eine *Berechnung der Secundärspannung* vorläufig noch für aussichtslos. Dem letzterwähnten Umstand mag es vielleicht zuzuschreiben sein, dass die Spannung des einen Poles bei Ableitung des anderen nicht doppelt so gross wird, als wenn letzterer isolirt ist. Wenigstens müsste dies erwartet werden, wenn man die Vorstellung eines Stromes mit überall gleicher Phase in der secundären Rolle bei Verbindung der Pole derselben mit den Belegungen eines Condensators zu Grunde legt.

1) Vgl. R. Colley, l. c. p. 109—110.

10.

Da man, wie oben auseinandergesetzt, zu den Primärspannungen die dazu gehörenden Secundärspannungen angeben kann, so soll nun die Frage beantwortet werden, welche Spannungen nöthig sind, damit unter gewissen Umständen Funken entstehen.

Zu diesem Zweck wurde ein Funkenmikrometer benutzt, welches grosse Funkenstrecken (bis zu 40 cm) zu messen gestattete.

Dasselbe (vgl. Fig. 2) besteht aus einem von Füssen getragenen, horizontalen Metallcylinder, welcher mit einer Millimetertheilung versehen ist. Auf demselben erheben sich zwei Hartgummistäbe, von denen der eine feststeht, der andere verschoben und dann festgeklemmt werden kann. Dieselben tragen zwei Hohlkugeln von Messing. Dünne Messingröhren gehen horizontal durch ihre Centren und durch die Stäbe, sodass die Kugeln auf diese Weise befestigt sind. Die Röhren sind nach den Aussenseiten zu verlängert und dienen zur Aufnahme der Zuleitungsdrähte, welche durch Kautschukschläuche, die über die Röhrenenden gezogen sind, festgehalten und gleichzeitig gut isolirt werden. Auf der Innenseite werden in die Röhren passende Messingstäbe gesteckt. Dieselben sind auf der einen Seite mit stumpfen Spitzen versehen und dienen dann direct als Electroden.

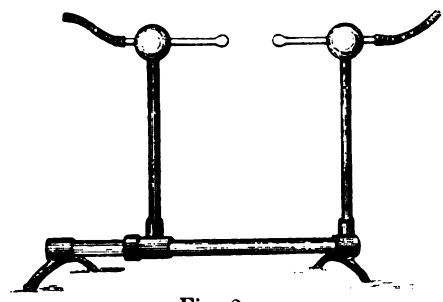


Fig. 2.

Andererseits können auf dieselben Kugeln oder Platten aufgesetzt werden, sodass man leicht zu anderen Electrodenformen übergehen kann.

Bei der Construction des Apparates sollte bewirkt werden, dass bei hohen Spannungen an keiner anderen Stelle, als an den eigentlichen Electroden Büschelentladungen eintreten. Aus diesem Grund habe ich jede Art von Klemmschrauben ver-

mieden. Beobachtungen im Dunkeln zeigten, dass der Zweck durch den Apparat erreicht war.

Bei den meisten Versuchen über Funkenentladungen mit dem Inductionsapparat[1]) hat man sich darauf beschränkt, ausser der Beobachtung des Aussehens und Charakters der Funken festzustellen, wie gross die Funkenstrecken für ein bestimmtes Inductorium unter gewissen Umständen sind, und wie sich dieselben mit der Natur der Electroden verändern.

Für kleinere Funken wurde die durch die Funkenstrecke gehende Electricitätsmenge von Heydweiller[2]) galvanometrisch bestimmt. Schliesslich hat B. Walter[3]) gefunden, dass bei Unterbrechung des primären Stromes mit der Hand die erforderliche Intensität desselben für grosse Funkenstrecken (von 10—60 cm) der Länge derselben proportional ist. Da ich in der Lage bin, die secundäre Spannung während des Ganges des Unterbrechers continuirlich zu verändern, so stellte ich mir die Aufgabe, dieselbe soweit zu steigern, dass eben noch bei einer bestimmten Funkenstrecke ein fortdauernder Funkenstrom übergeht, dass derselbe aber auch dann einsetzt, wenn man den primären Strom unterbricht und bei fortlaufendem Gange des Unterbrechers wieder schliesst. Obgleich meine beiden Unterbrecher Stunden lang ohne jede Regulirung im Gang waren, so kommt es doch vor, dass einzelne Unterbrechungen in ihrem Verlauf von den meisten übrigen abweichen. Ist das Funkenpotential nur gerade erreicht, so folgen daraus Versager in dem gleichmässigen Funkengang. Ist deren Anzahl klein im Vergleich zu den Funken, so wurde die secundäre Spannung als die gesuchte angesehen.

Bei allen Untersuchungen von Funkenentladungen überhaupt ist man bemüht gewesen, die folgenden Fragen zu beantworten.

1. In welchem Zusammenhang stehen die Funkenstrecken mit den Spannungen?

2. Wie verändert sich derselbe bei verschiedenen Electroden?

3. Welche Artunterschiede der beiden Electroden treten auf, wenn man *ungleiche* Electroden benutzt?

1) G. Wiedemann, Die Lehre von der Electricität (2) **4.** p. 680—708.
2) A. Heydweiller, Wied. Ann. **38.** p. 534—560. 1889.
3) B. Walter, Wied. Ann. **62.** p. 320. 1897.

4. Welche Verschiedenheiten werden dadurch bedingt, dass man die Funken zwischen zwei isolirten Electroden übergehen lässt oder dass man die eine derselben zur Erde ableitet?

Einen vorläufigen Beitrag zur Beantwortung dieser Fragen geben die in den folgenden Tabellen mitgetheilten Versuchsresultate.

In denselben sind unter F die Funkenstrecken in Centimetern angegeben.

Unter S sind die beobachteten bez. berechneten Spannungen in tausend Volt zu verstehen, wenn die eine Electrode isolirt, die andere abgeleitet ist. Dieselbe Bedeutung hat S', wenn beide Electroden isolirt sind.

Die Vorzeichen $\pm$ beziehen sich auf den isolirten Pol, wenn der andere Pol abgeleitet ist.

Als Unterbrecher diente in allen Fällen der Doppelhammer.

Tabelle 16.

Beide Electroden isolirt.

F	1	2	4	6	8	10	12	14	16	20
Stumpfe Spitzen als Electroden.										
S'		10,2	17,0	18,8	21,2	24,4	27,0	30,3	33,6	38,7
Kugeln von 1 cm Radius als Electroden.										
S'	10,2	16,0	22,3	27,3	28,6	30,6	33,6	35,4	39,0	45,4

Tabelle 17.

Stumpfe Spitzen als Electroden; die eine isolirt, die andere abgeleitet.

F	2	4	6	8	10	12	14
$+S$	21.6	32,0	37,5	43,2	48,7	54,4	60,2
$-S$	21,6	32,0	40,0	46,2	52,5	58.5	
$2S'$	20,4	34,0	37,2	42,4	48,8	54,0	60,6

Tabelle 18.

Kugeln von 1 cm Radius als Electroden; die eine isolirt, die andere abgeleitet.

F	1	2	4	5	6	7	8	10	12
$+S$	30,4	40,5	48,6	47,2	46;7	47,2	49,2	59,7	70,0
$-S$	28,2	37,0	49,6	55,7	63,6				
$2S'$	20,4	32,0	44,6		54,6		57,2	61,2	67,2

Tabelle 19.

Stumpfe Spitze und Platte von 20 cm Durchmesser als Electroden.

F	2	3	4	6	8	10	12	16	20
			a) Spitze isolirt, Platte abgeleitet.						
$+S$	15,7	23,2	28,2	32,6	38,0	42,7	48,5	59,2	
$-S$	24,3	45,2	60,2						
			b) Platte isolirt, Spitze abgeleitet.						
$+S$	26,5	49,6	70,0						
$-S$	19,2	26,5	32,0	37,5	42,2	47,5	52,0		
			c) Spitze und Platte isolirt. Vorzeichen der Spitze.						
$+2S'$	15,8	21,8	27,8	36,8	39,6	45,4	50,0	59,4	73,0
$-2S'$	23,2	37,2	56,4						

Die Resultate dieser Tab. 16—19 sind durch die Fig. 3—6 dargestellt. Bei der Besprechung derselben wollen wir die folgenden vier Hauptfälle unterscheiden.

1. *Beide Electroden sind gleich und isolirt* (Fig. 3).

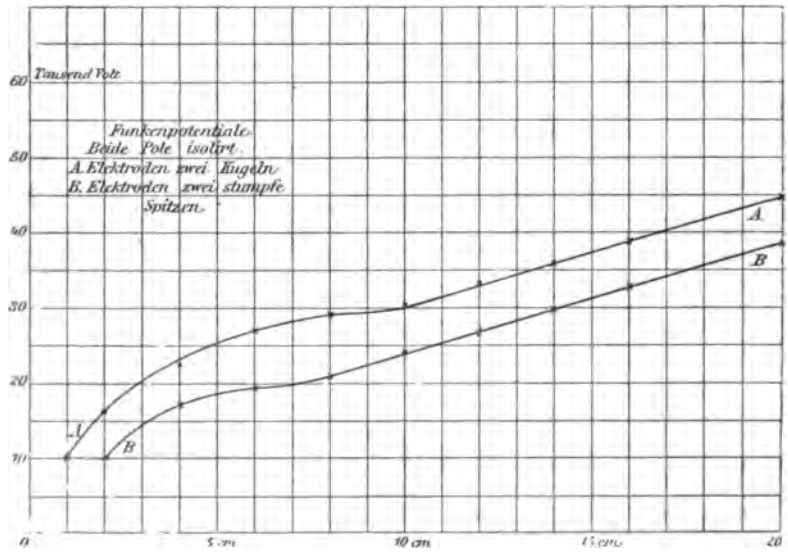


Fig. 3.

Die beiden diesen Fall darstellenden Curven haben einen gleichartigen Verlauf. Bei kleinen Funkenstrecken nehmen

die Funkenpotentiale erst schnell, dann langsamer zu. Bei mittleren Funkenstrecken ist die weitere Zunahme der Spannung sehr gering; die Curve verläuft beinahe horizontal. Bei grossen Funkenstrecken steigt sie wieder etwas steiler und geradlinig an. Die Spannungen wachsen dann den Funkenstrecken proportional.

Die Funkenpotentiale sind bei Benutzung von stumpfen Spitzen stets kleiner als bei Kugeln.

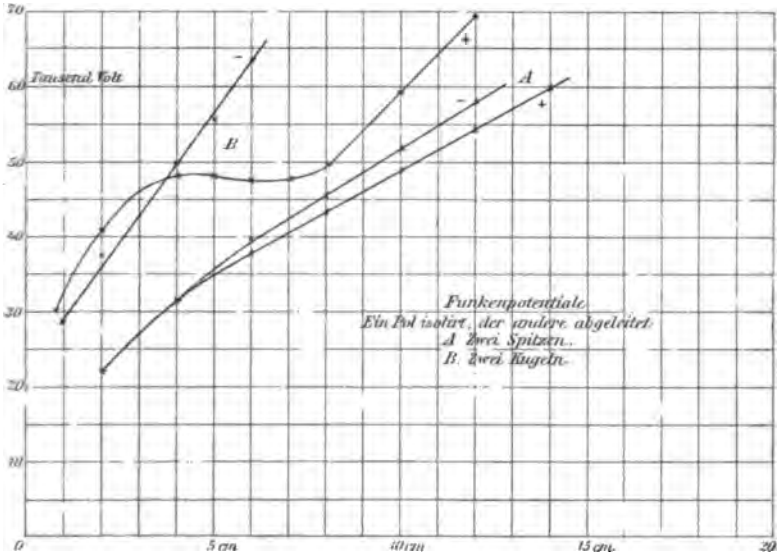


Fig. 4.

2. *Beide Electroden sind gleich; doch ist eine derselben abgeleitet* (Fig. 4).

Hier ist das Verhalten von Spitzen und Kugeln als Electroden sehr verschieden. Bei ersteren steigen beide Funkenpotentiale anfänglich gleich schnell an. Später wird das negative Potential etwas grösser als das positive.

Bei den Kugeln ist für beide Electricitätsarten der anfängliche Anstieg sehr steil; bei negativer Entladung ist das Potential sogar etwas kleiner als bei positiver. Jedoch behält die negative Curve ihren steilen Anstieg bei, während die positive eine weite Strecke horizontal läuft bez. durch ein

Minimum hindurch geht, um dann bei grossen Funkenstrecken steil und geradlinig zu wachsen.

Leider sind die Versuche bei Benutzung von Kugelelectroden dadurch sehr unsicher, dass sie in hohem Maasse von der Oberflächenbeschaffenheit der Kugeln abhängen. Dieselbe macht sich besonders stark bei kleinen Funkenstrecken geltend. Die hier mitgetheilten Versuchsresultate wurden bei sorgfältiger und stetig erneuerter Politur der Kugelflächen erhalten. Sind die Kugeln einige Zeit ohne Erneuerung der

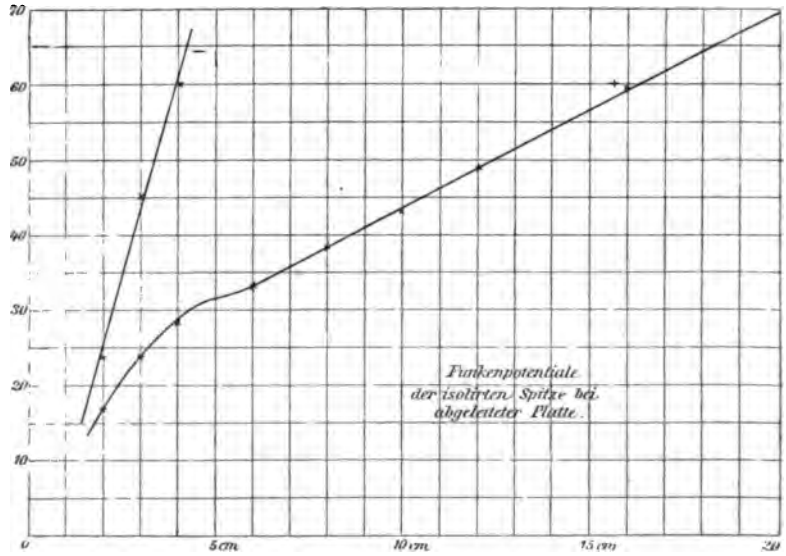


Fig. 5.

Politur in Gebrauch gewesen, so sind die Spannungen für kleine Funkenstrecken erheblich grösser. Der nahezu horizontale Theil der positiven Curve ist dann noch länger. Bei grossen Funkenstrecken sind die Spannungen weniger abhängig von der Oberflächenbeschaffenheit der Kugeln.

3. Einen in vieler Beziehung ähnlichen Gang haben die Spannungscurven für den Fall *ungleicher, isolirter Electroden (Spitze — Platte).*[1]) Ist erstere positiv, so haben wir anfäng-

1) Vgl. Tab. 19c.

lich eine steile, fast geradlinige Curve, dann ein kurzes flaches Stück; von etwa 7 cm Funkenstrecke an ein geradliniges, weniger steiles Zunehmen der Spannungen. Ist die isolirte Spitze negativ, so ist der Verlauf der Spannungscurve fast geradlinig und sehr steil, sodass hierbei Funken nur bis zu 4 cm erhalten werden konnten, während bei positiver Spitze dieselben bis zu 20 cm beobachtet wurden.

4. *Ist eine der beiden ungleichen Electroden abgeleitet*, so sind zwar die Curvensysteme ähnlich wie im Fall 3 (Figg. 5

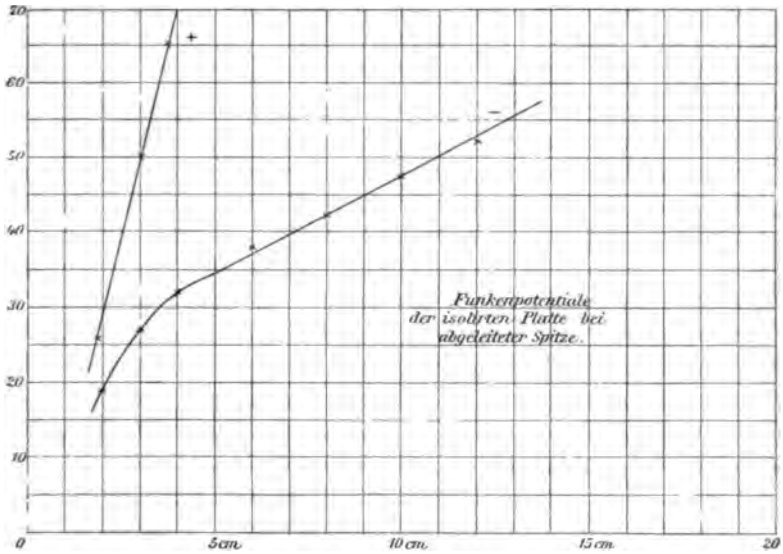


Fig. 6.

u. 6). Doch sind grosse Funkenstrecken bei isolirter Spitze nur möglich, wenn dieselbe positiv, bei isolirter Platte, wenn dieselbe negativ ist.

Da bei Isolation beider Pole des Inductoriums die Funkenstrecke von der Potentialdifferenz abhängt, so sind in Tab. 19c die dieselbe repräsentirenden Werthe von $2S'$ angegeben. Ebenso sind in den Tab. 17 und 18 die doppelten Spannungen der Tab. 16 zum Vergleich hinzugefügt. Man ersieht daraus, dass die doppelten Spannungen S' mit den positiven Werthen S in Tab. 17 gut übereinstimmen.

Weniger gut ist dies der Fall, wenn die Electroden Kugeln sind (Tab. 18), während sich die Werthe $+ 2S'$ in Tab. 19 ziemlich gut den Spannungen $+ S$ der Anordnung a) anschliessen.

Obgleich es noch zweifelhaft ist, ob die Funkenpotentiale des Inductoriums mit denjenigen übereinstimmen, welche man erhält, wenn die Electricitätszufuhr langsam erfolgt, so will ich doch eine Vergleichung mit früheren Versuchen vornehmen, soweit dieselbe möglich ist.

Heydweiller hat in einer ausführlichen Tabelle [1]) Funkenpotentiale nach eigenen Beobachtungen und nach den Versuchen anderer Physiker zusammengestellt. Für Kugeln von 1 cm Radius ergeben sich die Funkenpotentiale bei einer Funkenstrecke von 1 cm nach Freyberg: 29070 Volt, nach Heydweiller: 31470 Volt, bei einer Funkenstrecke von 2 cm nach Heydweiller: 45480 Volt. Dieselben wurden aus der oben genannten Tabelle, wo electrostatische, absolute Einheiten angegeben sind, durch Multiplication mit 300 berechnet. Nach Tab. 17 erhielt ich, wenn die isolirte Kugel positiv ist, 30400 Volt, wenn negativ, 28100 Volt bei 1 cm Funkenstrecke und + 40500 Volt bez. — 37000 Volt bei 2 cm. Die Zahlen stimmen der Grössenordnung nach überein. Doch muss ich bemerken, dass ich dieselben nur nach sorgfältiger und stets erneuerter Politur der Kugeln erhalten konnte, während dieselben nach kurzem Gebrauch der Kugeln erheblich höher ausfielen. Zu einem ähnlichen Resultat gelangte Swyngedauw.[2]) Derselbe findet, dass das Funkenentladungspotential bei schneller Ladung höher steigt, wenn die Electrode (Kugel) mehrfach benutzt wurde, als wenn dieselbe stets frisch polirt wird. Das Funkenpotential bei langsamer Ladung wird durch diesen Umstand nicht wesentlich verändert.

Während die zuvor angeführten Beobachtungsreihen für kleinere Funkenstrecken grosse Abweichungen zeigen, ergiebt sich eine gewisse Gemeinsamkeit des Verlaufes für grosse Funkenstrecken, insbesondere wenn die Entladung von der positiven Spitze ausgeht. Für die Funkenstrecke von 10 cm

1) A. Heydweiller, Wied. Ann. 48. p. 214. 1893.
2) R. Swyngedauw, Thèses de docteur. p. 16. Paris 1897.

wurden die Spannungen in allen Fällen beobachtet; für 20 cm liegen nur zwei Beobachtungen vor. Bei anderen Reihen ist aber der Verlauf der Spannungen als Function der Funkenstrecken von 8—10 cm an geradlinig, sodass es wohl erlaubt ist, die Spannungen durch Verlängerung der geraden Linien bis 20 cm zu berechnen. Ich stelle die hierbei erhaltenen Resultate in der folgenden Tabelle zusammen, wo die berechneten Werthe in Klammern gesetzt sind.

Tabelle 20.

Electroden der Funkenstrecken.		10 cm	20 cm
Zwei Spitzen, beide isolirt:	$2\,S'$	48,8	77,4
Positive Spitze isolirt, negative Spitze abgeleitet:	$+\,S$	48,7	(78,0)
Positive Spitze isolirt, negative Platte abgeleitet:	$+\,S$	42,7	(70,0)
Positive Spitze und negative Platte isolirt:	$2\,S'$	45,4	73,0
Negative Platte isolirt, positive Spitze abgeleitet:	$-\,S$	47,5	(74,0)
Zwei Kugeln isolirt:	$2\,S'$	61,2	(90,8)
Positive Kugel isolirt, negative Kugel abgeleitet:	$+\,S$	59,7	

In diese Tabelle sind nur diejenigen Combinationen aufgenommen, welche überhaupt *lange* Funken liefern. Man kann dieselben kurz dahin charakterisiren, dass in ihnen die Funkenentladung von der *positiven* Electrode ausgeht. Ich glaube annehmen zu dürfen, dass dies auch in dem Falle gilt, wo die negative Platte isolirt, die Spitze abgeleitet ist, da hierbei die Entladung von der Spitze durch Influenz hervorgerufen wird.

Da die Zahlen der ersten Gruppe wenig voneinander abweichen, so kann man den folgenden Satz[1]) aussprechen. Damit eine Funkenentladung von einer positiven (stumpfen) Spitze auf einen Leiter übergeht, ist eine Potentialdifferenz von ungefähr 45 000 Volt erforderlich, wenn sich der Leiter in einer Entfernung von 10 cm befindet, eine solche von ca. 75 000 Volt, wenn derselbe 20 cm entfernt ist. Es ist anzunehmen, dass bei grösserer Entfernung des zweiten Leiters die Potential-

1) Derselbe gilt zunächst nur für die benutzte Spitze und für das betreffende Inductorium.

differenz in gleicher Weise weiter zunimmt, sodass man, um eine Funkenstrecke von einem Meter zu erhalten, eine Potentialdifferenz von ungefähr 200 000 Volt anwenden müsste.

A. Heydweiller[1]) bezweifelt die Nothwendigkeit so hoher Werthe, indem er meint, dass das Entladungspotential für einen Leiter sich einem oberen Grenzwerth nähern müsse, und zwar demjenigen Grenzwerth, bei welchem Entladung auch bei Abwesenheit einer zweiten Electrode erfolgt.

Bei der Funkenentladung eines Inductoriums kommt es aber weniger auf diese erste Büschelentladung an. Wenigstens liegt die zu derselben nothwendige Spannung tief unter der Funkenspannung.

Um zu sehen, wie weit die beiden Potentiale bei meinen Versuchen voneinander verschieden sind, wurde der isolirte Pol des Inductoriums mit der einen Electrode des Funkenmikrometers verbunden. Der andere Pol ist zur Erde abgeleitet. Die zweite isolirte Electrode ist mit einem Braun'schen Electroskop verbunden. Beide Electroden sind in grösserer Entfernung (20—30 cm) voneinander. Das Inductorium wird in Gang gesetzt und die Spannung solange gesteigert, bis das Electroskop eine Ladung anzeigt. Dies ist ein Zeichen, dass die Büschelentladung der mit dem Inductorium verbundenen Electrode begonnen hat.

Für die mehrfach benutzte Spitze waren hierzu 15 000 Volt, für die Kugel 40 000 Volt erforderlich. Wurden beide Electroden einander genähert, so blieben zunächst diese Werthe ungeändert. Von etwa 10 cm abwärts wurden sie immer kleiner, da jetzt die gegenseitige Influenz den Ausfluss begünstigte.

Hiernach handelte es sich bei meinen Versuchen über Funkenentladungen um viel höhere Spannungen als diese Grenzwerthe.

Man wird daher bei dem Studium der Funkenentladungen zwei Hauptfälle zu unterscheiden haben, den ersten, bei welchem Entladungs- und Funkenpotential zusammenfallen oder wenigstens sehr nahe liegen, den zweiten, in welchem das Funkenpotential hoch über dem Entladungspotential liegt. Geht man bei den Funkenversuchen mit dem Inductorium zu-

1) A. Heydweiller, Wied. Ann. **48**. p. 231. 1893.

nächst von einer Spannung aus, bei welcher die erste Büschelentladung erfolgt und steigert dann erstere mehr und mehr, so nimmt die Intensität der Büschelentladung andauernd zu, was man durch das stärker werdende Geräusch und im Dunkeln durch die sich immer weiter ausbreitende Lichterscheinung erkennt. Dringt letztere bis in die Nähe der anderen Electrode, so bilden sich endlich Funken aus.

Wenn man also auch vermuthen könnte, dass jedem Funken eine sehr kurze Zeit dauernde Büschelentladung vorangeht, und wenn man auch continuirlich Büschelentladung in Funkenentladung überführen kann, so sind doch meiner Ansicht nach beide Entladungsformen wesentlich voneinander verschieden.

Zur Funkenentladung gehört nothwendig die Gegenwart einer zweiten Electrode. *Ein Funken hat einen Anfangspunkt und einen Endpunkt, während eine Büschelentladung nur einen Anfangspunkt zu besitzen braucht.* Hat sich ferner die Büschelentladung schwach leuchtend bis an die zweite Electrode erstreckt und tritt dann ein Funken ein (etwa bei einer kleinen Steigerung der Spannung), so wird jetzt die ganze Bahnstrecke hellleuchtend, insbesondere aber an der Seite der Kathode. Es scheint daher die übergehende Electricitätsmenge *plötzlich* zu wachsen, und ist es wohl erklärlich, wenn eine stetig wachsende Spannung nöthig ist, um eine Büschelentladung bei zunehmender Entfernung in Funkenentladung umzusetzen.

Gehen wir noch kurz auf die *Artunterschiede der beiden Electricitäten* bei der Bildung der Inductionsfunken ein.

Bei kleinen Funkenstrecken und langsamer Ladung spielt dieselbe keine Rolle.[1]) Ein gleiches gilt auch für die Funkenentladung des Inductoriums.

Bei mittleren Funkenstrecken geht das *positive Büschel* leicht (und fast unabhängig von der Entfernung der Electroden) in Funkenentladung über. Auch bei grossen Funkenstrecken genügt hierzu eine verhältnissmässig langsame Zunahme der Spannung.

Die *negative Büschelentladung* geht bei mittleren Entfernungen der Electroden nur dann noch in Funkenentladung

1) A. Heydweiller, l. c. p. 224.

über, wenn es sich um den Uebergang von einer Spitze zu einer zweiten handelt. In allen übrigen Fällen gelingt es nur bei *kleinen* Entfernungen, das negative Büschel in Funken überzuführen.

Ich vermuthe, dass dieses verschiedene Verhalten der beiden Electricitäten mit der Art der Fortpflanzung und Ausbreitung der positiven bez. negativen Büschelentladungen in der Luft im Zusammenhang steht.

Tübingen, Phys. Inst. d. Univ., d. 21. Dec. 1897.

(Eingegangen 23. December 1897.)

2. *Ueber ein Gesetz der Electricitätserregung: von Alfred Coehn.*

Das Problem der Berührungselectricität besteht darin, dass eine Möglichkeit gesucht wird, die Electricitätserregung, welche wir bei der Berührung irgendwie differenter Stoffe wahrnehmen, mit anderen chemischen oder physikalischen Eigenschaften dieser Stoffe zu verknüpfen, um so zunächst über den Sinn und weiterhin über die Quantitäten — Electricitätsmengen und Potentialdifferenz — der entstehenden Ladungen eine Vorhersage machen zu können.

1. Das Referat „Ueber Berührungselectricität", welches Nernst auf der Naturforscherversammlung in Frankfurt erstattete[1]), bezieht sich ausschliesslich auf Leiter. Und es konnte sich nur auf diese erstrecken, da nur hier das Problem überhaupt in Angriff genommen ist. In einer Anzahl von Fällen ist es, insbesondere durch die Arbeiten von Nernst, als gelöst zu betrachten. Ladungssinn und Potentialdifferenz bei der Berührung einer verdünnten und einer concentrirteren Lösung desselben Electrolyten ist vorher zu sagen, wenn wir die Ionenbeweglichkeiten von Anion und Kation kennen. Ebenso die Potentialdifferenz zwischen Stellen verschiedener Temperatur einer Lösung, sobald der Einfluss bekannt ist, welcher die Ionen ausser den osmotischen Kräften längs des Temperaturgefälles treibt. Ferner diejenige Potentialdifferenz, welche sich zwischen zwei verdünnten Lösungen in zwei nicht mischbaren Lösungsmitteln ergiebt, wenn der Unterschied der Vertheilungscoefficienten des positiven und des negativen Ions des gelösten Stoffes festgestellt werden kann. Und endlich die Potentialdifferenz zwischen Metall und verdünnter Lösung aus der Lösungstension des Metalls und der Ionenconcentration der Lösung.

In anderen Fällen der Berührung von Leitern sind wir weder im Stande, irgendwelche Voraussagungen über Sinn

1) Nernst, Beilage zu Wied. Ann. 58. 1896.

oder Grösse der entstehenden Potentialdifferenzen zu machen, noch sind wir auch nur im Besitze einwandsfreier Methoden zur Messung dieser Potentialdifferenzen.

2. Die Erkenntniss von der Bedeutung des im Eingange genannten Problems für die Electricitätslehre lag schon den Bemühungen zu Grunde, welche den Beginn der electrischen Forschung bezeichnen: den Versuchen alle bekannten Stoffe in eine „electrische Spannungsreihe" zu ordnen. Der Weg zur Lösung jenes Problems wäre gegeben gewesen, wenn sich die Ordnung der Stoffe nach der Spannungsreihe zugleich als die Ordnung nach irgend einer anderen chemischen oder physikalischen Eigenschaft erwiesen hätte.

Aus einem Manuscript Coulomb's citirt Biot[1]) einmal einen ausgedehnten Versuch, die mechanische Beschaffenheit der Oberfläche der Körper als maassgebend für den Sinn ihrer Ladung anzunehmen.

Ein weiteres Document jener Bemühungen bildet ein Werk von J. W. Ritter.[2]) Hier findet sich auch der erste Erfolg, den man aber zugleich als denjenigen bezeichnen muss, welcher weiteren Erfolgen den Weg verschloss. Ritter erkannte, dass nicht allgemein, wohl aber bei einer bestimmten Klasse von Körpern, den Metallen, die Ordnung nach der Spannungsreihe zugleich die Ordnung nach ihrer Oxydationsfähigkeit sei. Gerade die auf Grund der Nernst'schen Theorie von der Lösungstension der Metalle angestellten Versuche[3]) haben die Richtigkeit der Beobachtungen Ritter's im wesentlichen bestätigen können, gleichzeitig aber einen klaren Einblick in die Ursache gegeben, welche jenes Zusammenfallen herbeiführt. Die angebliche Spannungsreihe der Metalle ist die Reihe der Lösungstensionen der Metalle. Nur die metallischen Leiter aber besitzen die Eigenschaft, *durch ihre Auflösung* Electricität zu erzeugen, indem sie das Bestreben haben, positive Ionen in ein Lösungsmittel zu entsenden. Siegellack, Schwefel und andere Stoffe, die man früher mit den Metallen in eine „Spannungsreihe" zu bringen versuchte, haben jenes Bestreben nicht.

1) Biot, Traité de physique **2.** p. 356. 1816.
2) J. W. Ritter, Das electrische System der Körper. Leipzig 1805.
3) Neumann, Zeitschr. f. physik. Chem. **14.** p. 229. 1894.

Bei ihrer Auflösung hat man keine Electricitätsentwickelung bemerkt, wohl aber bei ihrer Berührung mit anderen Stoffen.

Und hier sei es nun gestattet, eine Unterscheidung durchzuführen, welche vielleicht nicht durchaus dem Wesen der Sache entspricht, welche sich aber als ordnendes Princip für eine Uebersicht der Erscheinungen empfiehlt. Wir können unterscheiden zwischen *Strömungselectricität* und *Verschiebungselectricität* und können bei jedem Stoffe die Möglichkeit der Existenz beider annehmen. Wasser hat eine Leitfähigkeit, die der Strömungselectricität und eine Dielectricitätsconstante, die der Verschiebungselectricität entspricht. Boltzmann, auf den wir uns hier stützen können, ist von der Nützlichkeit einer solchen Unterscheidung so sehr überzeugt, dass er die Einführung eigener Namen dafür vorschlägt und von Galvanismus und Guerickismus[1]) spricht.

Bei der Auflösung der Metalle strömen Electricität transportirende Theile in die Lösung hinein. In der Spannungsreihe sind die Metalle geordnet nach ihrer Fähigkeit, dieses Hineinströmen zu bewirken, d. h. nach ihren Lösungstensionen oder allgemein nach Maassgabe der Aenderung, welche sie bei dem Vorgange der Ladung erleiden. — Es bietet sich die Frage nach der Existenz eines Analogons für Nichtleiter.

Bilden wir einen Condensator, so ist die Ladung, welche wir ihm ertheilen können, abhängig von der Dielectricitätsconstante des Isolators. Die Dielectricitätsconstante ist ein Maass für die Verschiebungselectricität, d. h. nach der Anschauung von Faraday-Maxwell für die Grösse der Drehung oder Verschiebung, welche die Theilchen des Dielectricums bei der Electrisirung aus ihrer Gleichgewichtslage erleiden. Und wie wir die Metalle geordnet haben nach ihrer Lösungstension — allgemein nach der Grösse der Aenderung, welche sie bei der Ladung erfahren haben — und wie wir diese Reihe identisch fanden mit der Spannungsreihe für Strömungselectricität; so wollen wir nunmehr untersuchen, ob die Anordnung der Isolatoren ebenfalls nach der Grösse der Aenderung, die sie bei der Electrisirung erfahren, uns zu der Spannungsreihe der Verschiebungselectricität führen kann.

1) Boltzmann, Vorlesungen über Maxwell's Theorie der Electricität und des Lichtes 1. p. 78 u. 110. 1891.

Es ist aber dabei zu berücksichtigen, dass nur Isolatoren in Betracht gezogen werden. Die Versuche von Christiansen[1]), welche von der Electricitätserregung bei Auflösung von Quecksilber und Amalgamen in festen Lösungsmitteln handeln, können zur Lösung der hier aufgeworfenen Frage nichts beitragen. In Betracht zu ziehen ist nur diejenige Electricitätserregung, welche bei Berührung oder Reibung zweier Isolatoren gegeneinander entsteht.

Wie oben erwähnt, hat eine Anzahl älterer Forscher solche Spannungsreihen fester Isolatoren zusammengestellt. Riess[2]) giebt in seiner „Lehre von der Reibungselectricität" eine Uebersicht über einige Reihen. Er betont, dass trotz mancher von der Oberflächenbeschaffenheit abhängiger Zufälligkeiten doch die Reihenfolgen im wesentlichen übereinstimmen. Im besonderen giebt Riess[3]) eine Zusammenstellung solcher Stoffe, bei welchen ihm Unregelmässigkeiten selten oder nicht vorgekommen seien. Von wohldefinirten Stoffen, die bei der Reibung mit Wolle, Leinen, Seide stets positiv werden, nennt Riess (das Citiren geschieht ohne Auslassung)

Diamant	(über 6,25)
Topas	6,56 Curie
Axinit	—
Bergkrystall	4,5
Kalkspath	8—8,5
Glimmer	4—8
Polirtes Glas	4—7

Hinter jeden Stoff ist dessen Dielectricitätsconstante gesetzt. Die Zahlen sind den Tabellen von F. Kohlrausch[4]) entnommen; wo dies nicht der Fall ist, ist der Beobachter genannt.

Durch Reiben mit Wolle, Leinen, Seide werden dagegen negativ:

Kolophonium	2,5 Boltzmann
Siegellack	4,3 Belli
Schwefel	2—4
Schellack	2,8—3,7
Bernstein	—

1) Christiansen, Wied. Ann. **56.** p. 644. 1895; **57.** p. 682. 1896.
2) Riess, Reibungselectricität **1.** p. 23 u. **2.** p. 383. 1853.
3) l. c. **1.** p. 23.
4) F. Kohlrausch, Leitfaden der praktischen Physik p. 480. 1896.

Die Dielectricitätsconstante von Wolle, Leinen, Seide läge darnach zwischen 4,3 und 4,5.

Diamant wird mehrfach als der am stärksten positive feste Körper bezeichnet. Die Dielectricitätsconstante ist nicht gemessen worden. Der Brechungsexponent für unendlich lange Wellen ist aus den übrigen Brechungsexponenten vermittelst der Cauchy'schen Dispersionsformel berechnet 2,5. Bei Gültigkeit des Maxwell'schen Gesetzes für diesen Körper ergäbe sich die Dielectricitätsconstante = 6,25. Abweichungen von diesem Gesetz aber sind nur in der Richtung bekannt, das $n^2 <$ Dielectricitätsconstante. Die Dielectricitätsconstante ist also jedenfalls höher als 6,25 und wahrscheinlich höher als die der anderen gemessenen festen Stoffe.

Neuere Versuche über die Ladung einer Reihe fester Stoffe bei der Reibung mit Wolle und Seide rühren von Riecke[1]) her. Von den untersuchten Stoffen findet Riecke positiv:

Glas	4—7

negativ:

Hartgummi	2—3
Bernstein	—
Schwefel	2—4
Schellack	2,8—3,7
Siegellack	4,3

also eine vollkommene Uebereinstimmung mit den älteren Untersuchungen von Riess, sodass auch deren später nicht wiederholte Angaben als zum Aufbau von Schlüssen berechtigend hingenommen werden können.

Die beiden angeführten Reihen liefern nur eine Gruppirung der untersuchten Stoffe oberhalb und unterhalb bestimmter anderer: Wolle, Seide, Leinen. Durchmustern wir nun die in älteren Werken gegebenen Anordnungen, in welchen das Princip der Spannungsreihe durchgeführt ist, so wird erkennbar, dass — je besser definirt die aufgeführten Stoffe sind — um so sicherer ihre Anordnung in der Spannungsreihe zugleich die Anordnung nach der Dielectricitätsconstante ist. Es sei von älteren Reihen hier noch Ritter's[2]) Spannungsreihe angeführt.

1) Riecke, Wied. Ann. **42**. p. 465. 1891.
2) J. W. Ritter, l. c. p. 149.

Diamant	(über 6,25)
Turmalin	—
Glas	4—7
Siegellack	4,3 Belli
Schwefel	2—4

Und auch dieser sei eine in neuerer Zeit aufgestellte Spannungsreihe — von Hoorweg[1]) herrührend — gegenübergestellt. Die hier angeführten Dielectrica sind.

Siegellack	4,3 Belli
Schellack	2,8—3,7
Kautschuk	2,2—2,7
Schwefel	2 (—4)
Wachs	1,86 Curie

Die Körper sind nach der von Hoorweg gefundenen Spannungsreihe geordnet und die Dielectricitätsconstanten daneben gesetzt. Es ist jedoch zu bemerken, dass in dieser Reihe Wachs eine Ausnahme bildet, indem Hoorweg fand, dass dessen Verhalten die Anordnung der obigen Stoffe in eine Spannungsreihe stört. Wachs lud sich nämlich gegen Schwefel und Schellack zwar negativ, gegen Siegellack und Kautschuk aber positiv. Es dürfte die Behauptung nicht zu gewagt sein, dass diese Beobachtung irrthümlich, vielleicht durch secundäre Einflüsse entstanden ist.

3. An die Betrachtung der festen reihen wir die der flüssigen Isolatoren und prüfen zunächst die Electricitätserregung bei der Berührung der flüssigen mit festen Stoffen. Da es sich hier aber — wie noch einmal betont sein mag — allein um den Guerickismus oder die Verschiebungselectricität der Stoffe handelt, so schliessen wir die *Metalle, die Erreger der Strömungselectricität*, aus.

Aus dem älteren Beweismaterial bietet sich zunächst die gewichtige Stütze Faraday'scher Versuche. Faraday stellte auf mannichfache Weise fest, dass Wasser sich gegen alle die zahlreichen Stoffe, welche er in den Bereich seiner Untersuchungen zog, positiv lud — ein Umstand, der für sich darauf weist, einen Zusammenhang zu suchen zwischen dieser exceptionellen Stellung des Wassers und derjenigen, welche es in der Reihe der Dielectricitätsconstanten einnimmt. Faraday

1) Hoorweg, Wied. Ann. **11.** p. 144. 1880.

bestätigte sein Resultat in mannichfachen Abänderungen der Versuchsanordnung an der Dampfstrahlelectrisirmaschine von Armstrong; am deutlichsten, indem er in einen neutralen Dampfstrahl, den er bei einer bestimmten Anordnung erhielt, die zu untersuchenden festen Stoffe brachte und ihren Ladungssinn prüfte. Sie waren regelmässig negativ. Darnach wurden verschiedene Stoffe dem Dampfstrahl bildenden Wasser zugesetzt. Sobald sie das Wasser leitend machten, blieb die Wirkung der Reibung gänzlich aus. Von Nichtleitern fanden sich einige, welche — dem Dampfstrahl zugesetzt — diesen gegen die eingeführten festen Stoffe negativ machten. Sichere Resultate gaben dabei die folgenden (ohne Weglassung citirten) Stoffe, neben welche — wenn bestimmt — die Dielectricitätsconstante gesetzt wird:

Speck	—	
Walrath	2,18	Rosetti
Bienenwachs	1,86	Curie
Ricinusöl	4,7	
Harz	1,77	Harris
Baumöl	3,08	Arons u. Rubens
Terpentinöl	2,2	
Lorbeeröl	—	

Jedenfalls alles Stoffe von kleiner Dielectricitätsconstante, von kleinerer als die festen Stoffe, an denen sie sich reiben. Leider erwähnt Faraday nicht, ob er *alle* diese Stoffe auch an Schwefel geprüft hat. Da dessen Constante über derjenigen des Terpentins liegt, so müsste Schwefel sich gegen Wasser negativ, gegen Terpentin dagegen und Stoffe mit noch kleinerer Constante positiv zeigen. Es wird weiter unten gezeigt werden, dass dies den Thatsachen entspricht.

Beiläufig sei bemerkt, dass Faraday selbst den Grund angiebt, weshalb schon eine geringe Beimengung jener Stoffe zum Wasser den Dampfstrahl negativ macht. Jedes Wasserkügelchen, welches durch die Baum- oder Terpentinöl etc. enthaltende Kammer geht, umhüllt sich mit einem Oelhäutchen und die Reibung dieses Oelhäutchens gegen die zu prüfenden festen Stoffe ist es, deren Wirkung man wahrnimmt.

Ferner sei noch darauf hingewiesen, dass Faraday, der erfolgreichste Vertreter der chemischen Theorie des galvanischen Stromes, bereits klar erkannte, dass die hier statt-

findende Electricitätserregung etwas durchaus Verschiedenes von der im galvanischen Element vorgehenden sei. „Chemische Action scheint mit der Electricitätserregung durch einen Dampfstrom nichts zu schaffen zu haben.“ [1])

4. Ein besonders geeignetes Mittel für das Studium der Reibung flüssiger Isolatoren an festen bietet das von Reuss [2]) entdeckte, eingehend von G. Wiedemann [3]) und Quincke [4]) untersuchte Phänomen der Fortführung schlecht leitender Flüssigkeiten durch Capillarröhren. Helmholtz [5]) giebt für das Phänomen im Anschluss an Quincke die folgende Erklärung. An der Grenzfläche von fester Wand und Flüssigkeit muss sich durch den Contact der beiden heterogenen Stoffe eine electrische Ladung ausbilden. Führen wir nun Electroden in die Flüssigkeit ein, so wird — je nachdem der in die Flüssigkeit fallende Theil der Doppelschicht positiv oder negativ ist — diese geladene Schicht sich zur negativen oder positiven Electrode hinbewegen und dabei durch Reibung die nächsten Theile, oder wenn die Röhre eng genug ist, die ganze Flüssigkeit mitnehmen. Aus der Richtung der Fortführung zur einen oder anderen Electrode ist also der Sinn der Ladung zu entnehmen, welche die zu prüfende Flüssigkeit bei Berührung mit der Substanz der Wand annimmt.

Die ergiebigste Quelle für die vorliegende Untersuchung bildet die citirte Arbeit von Quincke. Und es sei vorausgeschickt, dass sämmtliche Angaben, soweit sie sich auf wohldefinirte Substanzen und nicht schwankende Resultate beziehen, Bestätigungen des aufgestellten Gesetzes ergeben. Wasser (80) und Alkohol (26) ergaben stets Fortführung im Sinne der positiven Richtung des Stromes, luden sich also gegen Glas (die Dielectricitätsconstante der gewöhnlichen Glasröhren ist ungefähr 5—6) positiv. Negativ gegen Glas lud sich Terpentin (2,2). Unregelmässige Resultate ergaben Schwefelkohlenstoff, Steinöl und Aether, Stoffe, über welche weiter unten nähere Angaben folgen. Abweichung zeigte nur eine „be-

1) Faraday, Exp. Unters. p. 2106.
2) Reuss, Wied. Electr. 1. p. 993.
3) G. Wiedemann, Pogg. Ann. 87. 321. 1852.
4) Quincke, Pogg. Ann. 113. p. 513. 1861.
5) Helmholtz, Ges. Abh. I. p. 855.

stimmte Sorte" Alkohol, die sich negativ lud, „die aber nicht so rein roch". Ein Beweis gegen das Gesetz wird darin nicht gefunden werden; bemerkt sei übrigens, dass es Quincke gar nicht auf Reinheit der Flüssigkeit ankommen konnte, da es für ihn von hohem Interesse war, überhaupt Flüssigkeiten zu finden, die entgegengesetzte Ueberführung zeigten wie Wasser.

Quincke hat dann auch versucht, Ueberführung in anderen als Glasröhren zu erhalten, indem er die innere Rohrwandung mit anderen Substanzen zu überziehen versuchte. Es gelang das mit Schellack und hier zeigte sich die Ueberführung des Wassers grösser als im Glasrohr. Dies entspricht der Forderung des aufgestellten Gesetzes, indem die Differenz der Constanten von Wasser (80) und Schellack (2,8—3,7) grösser ist, als die von Wasser und Glas (ca. 5—6).

Eine andere Methode erlaubt, die Zahl der zu untersuchenden festen Substanzen beträchtlich zu vergrössern. Wasser ladet sich gegen die festen Wände positiv und wird daher zur negativen Electrode geführt. Wären die geladenen festen Theile beweglich, so müssten diese in umgekehrter Richtung fortgeführt werden.[1]) Wir finden dies realisirt bei der electrischen Ueberführung suspendirter Theilchen. Quincke suspendirte nacheinander einige zwanzig verschiedene Stoffe in Wasser und fand, dass sie ausnahmslos — ihrer negativen Ladung entsprechend — zur positiven Electrode geführt wurden.

Das aufgestellte Gesetz fordert nun, dass diese Substanzen in einer Flüssigkeit, die eine kleinere Constante besitzt als sie selbst, sich positiv laden: Quincke fand, dass die meisten der untersuchten suspendirten Theilchen in Terpentinöl (2,2) zum negativen Pol fortgeführt werden.

Nur Substanzen, deren Dielectricitätsconstante noch unterhalb derjenigen des Terpentins liegt, mussten in Terpentin sich ebenso verhalten wie in Wasser: Quincke fand, dass Schwefel [2(—4)] in Terpentinöl wie in Wasser zur positiven Electrode fortgeführt wurde.

5. Dielectricitätsconstanten von Flüssigkeiten sind in jüngster Zeit insbesondere auf Grund der Arbeiten von Cohn und Arons, von Nernst und von Drude zahlreich bestimmt

1) Vgl. Coehn, Zeitschr. f. Electrochem. 4. p. 63. 1897.

worden. Um diese Bestimmungen der vorliegenden Untersuchung nutzbar zu machen, wurde die Ueberführung einer Anzahl von Flüssigkeiten bestimmt. Zunächst in Glasröhren, sodass also — wie die oben erwähnten Arbeiten von Riess und von Riecke eine Gruppirung der festen Isolatoren oberhalb und unterhalb von Wolle und Seide ergeben hatten — hier eine Gruppirung oberhalb und unterhalb von Glas erfolgen sollte. Um dem Phänomen der Flüssigkeitsbewegung möglichst Deutlichkeit zu geben, ist zu beachten, dass die Ueberführung wächst mit zunehmender Berührungsfläche zwischen Wand und Flüssigkeit und mit abnehmendem Durchmesser der Capillare. Diesen Forderungen entsprechen aufs beste Diaphragmen, die so hergestellt waren, dass ein Glasrohr an einem Ende zugeschmolzen und noch glühend, rasch durch einen Strahl destillirten Wassers hindurchgeführt wurde. Nach einiger Uebung gelingt es dann jedesmal, ein aus zahllosen Sprüngen gebildetes Diaphragma zu erhalten, dessen Oeffnungen so eng sind, dass das Sinken einer nach der Erkaltung eingegossenen Flüssigkeit erst nach einiger Zeit zu bemerken ist. Es ist vortheilhaft, jedes Rohr vor der Benutzung in dieser Weise mit der später zu untersuchenden Flüssigkeit zu prüfen. Sobald die Sprünge zu weit sind, treten Complicationen ein, welche die Reinheit der Erscheinung beeinträchtigen und die später des Näheren beschrieben werden sollen. Ein Kriterium für die Brauchbarkeit des Rohres und die Reinheit der Erscheinung ist, dass die Bewegung stetig und nur in einem Sinne gerichtet ist. Da ferner die Sprünge wohl nur schwierig zu reinigen sind, wurde für jede Flüssigkeit ein neues Rohr verwendet. Zuweilen liess sich die Erscheinung gut beobachten bei der Verwendung dünner U-Röhrchen, in deren jeden Schenkel ein Glasstäbchen, welches eben noch hart hineinpasste, eingesenkt war.

In die Röhrchen mit den Glasdiaphragmen wurden einige Tropfen der zu untersuchenden Flüssigkeit gebracht, darauf das Röhrchen an gut isolirendem Halter in ein Glas mit derselben Flüssigkeit getaucht. In dem Becherglas und in dem Röhrchen befanden sich als Electroden dienende Platindrähte.

Als geeignetste Stromquelle erwies sich ein Inductorium, in dessen secundären Kreis eine Funkenstrecke eingeschaltet

war, sodass nur der Oeffnungsfunke hindurch ging. Dem kleinen Steigapparat parallel war ein Condensator geschaltet, der sich also ebenfalls durch den Steigapparat entlud. In einigen Fällen — bei Flüssigkeiten mit kleiner Dielectricitätsconstante und verschwindender Leitfähigkeit — gelang es erst die Erscheinung wahrzunehmen, als ein Inductorium von 25 cm Funkenstrecke zur Verwendung gelangte.

Die folgende Tabelle enthält die untersuchten Flüssigkeiten, bei deren Auswahl nur der Zufall maassgebend war, welche Flüssigkeiten gerade zur Verfügung standen oder leicht zu beschaffen waren. Die Dielectricitätsconstanten sind der von Drude[1]) unter der Rubrik „Andere Beobachter" gegebenen Zusammenstellung entnommen und die Namen der Beobachter hinzugefügt. Da es sich hier um statische Ladungen, also Ladungen von unendlicher Wellenlänge handelt, sind diese, nicht Drude's eigene Bestimmungen mit kurzen Wellen berücksichtigt worden.

Ferner ist hinter jede Substanz das Zeichen ihrer Ladung gegen Glas gesetzt.

Wasser	80,9	Heerwagen	+	Amylformiat	7,7	Tereschin	+
Glycerin	56,2	Thwing	+	Anilin	7,22	Ratz	+
Nitrobenzol	32,2	Thwing	+	Aethylacetat	6,16	Linebarger	+
Methylalkohol	32,6	Tereschin	+	Propionsäure b)	5,50	Thwing	—
Aethylalkohol	25,8	Nernst	+	Aethylbutyrat	5,3	Tereschin	+
Propylalkohol	22,8	Tereschin	+	Amylacetat	5,2	Tereschin	+
Allylalkohol	21,6	Thwing	+	Chloroform	5,02	Ratz	—
Aceton	21,8	Thwing	+	Aethyläther c)	4,25	Nernst	—
Aldehyd	18,6	Thwing	+	Buttersäure, *n.*	3,16	Thwing	—
Amylalkohol	16,0	Nernst	+	Valeriansäure, *n.*	3,06	Thwing	—
Benzaldehyd	14,5	Thwing	+	Schwefelkohlenstoff	2,63	Franke	—
Essigsäure a)	9,7	Franke	+	Xylol d)	2,57	Nernst	—
Aethylformiat	9,1	Tereschin	+	Toluol	2,36	Nernst	—
Aethylbromid	(8,90)	Drude	+	Benzol	2,25	Nernst	—
Methylacetat	7,7	Tereschin	+	Terpentinöl	2,23	Elsas	—

a) Die Versuche wurden stets in der Weise angestellt, dass man die Flüssigkeit durch Stromumkehr mehrmals steigen und sinken liess. Essigsäure schien dadurch bei öfterer Wieder-

1) Drude, Zeitschr. f. physik. Chem. **23.** p. 308. 1897.

holung des Versuches eine Veränderung zu erleiden. Denn während sie sich zuerst ihrer positiven Ladung entsprechend bewegte, liess die Bewegung mit der Zeit nach und geschah schliesslich in umgekehrter Richtung.

b) Das Röhrenmaterial wurde häufig in der Weise verändert, dass untersucht wurde, ob die zu prüfenden Substanzen in Röhren verschiedener Herkunft — gewöhnliche Röhren, Capillarröhren, Röhren aus schwer schmelzbarem Glas — sich gleich verhielten. Es war das bei allen so untersuchten Substanzen der Fall, mit Ausnahme von Propionsäure. In den gewöhnlichen Röhren und den Capillarröhren lud Propionsäure sich deutlich negativ. In schwer schmelzbarem Glas aber war es — auch bei Verwendung drei verschiedener Röhren — nicht möglich, eine deutliche Bewegung im einen oder anderen Sinne wahrzunehmen. Dieses Verhalten findet seine vollkommene Erklärung darin, dass die Dielectricitätsconstante der Propionsäure (5,5) vermuthlich mit der des schwer schmelzbaren Glases zusammenfällt. Und zugleich ist — die Gültigkeit des aufgestellten Gesetzes vorausgesetzt — der Schluss zu ziehen, dass die Constante des gewöhnlichen hier verwendeten Glases über 5,5 liegt. Damit stimmt dann auch, dass Chloroform (5,02) sich negativ ladet. Allerdings müssten auch Amylacetat (5,2) und Aethylbutyrat (5,3) sich dann negativ laden. Ob hier Verunreinigungen vorhanden waren, oder ob die Dielectricitätsconstanten, welche einer älteren Bestimmung (Tereschin 1889) entnommen sind, nicht genau sind, wäre noch zu entscheiden.

c) Aether zeigt nur im frisch destillirten Zustande das richtige Verhalten. Einige Zeit aufbewahrter Aether lud sich positiv. Ein von Hrn. Turner sorgfältig hergestelltes und mir freundlichst überlassenes Präparat lud sich negativ.

d) Ausserordentliche Schwierigkeiten machte es, eine unzweifelhafte Bewegung bei Benzol, Toluol, Xylol wahrzunehmen. Wahrscheinlich weil hier die Kraftlinien nicht durch die Flüssigkeit, sondern durch die Substanz des Glases gingen. Es wurde also eine Spur Salzsäure in den Flüssigkeiten gelöst. Die negative Ladung war dann unzweifelhaft. Für diese Versuche wurde das oben beschriebene U-Rohr mit eingepressten Glasstäben besonders geeignet gefunden. Der Zusatz eines Elec-

trolyten ändert nicht die Verschiebungselectricität, sondern allein die Strömungselectricität. Die Leitfähigkeit wächst bedeutend, die Dielectricitätsconstante bleibt annähernd dieselbe. Zum Ueberfluss wurde auch in positiv sich ladenden Substanzen eine Spur Salzsäure gelöst: der Sinn der Ladung fand sich nicht verändert; nur die Bewegung schnell wandernder Flüssigkeiten wie Aceton wurde, wie zu erwarten war, verzögert. Wuchs der Salzsäurezusatz, sodass eine deutliche Leitfähigkeit vorhanden war — dann blieb der Vorgang der Ueberführung, wie stets bei beträchtlicher Leitfähigkeit, gänzlich aus. Es müssen dann eben, um das Vorhandensein einer Verschiebungselectricität zu constatiren, andere Mittel angewendet werden, welche auf die vorhandenen Ionen, die Träger der Strömungselectricität, nicht oder nur gering reagiren: electrische Schwingungen. Dass das hier verwendete Mittel der Ueberführung bei beträchtlicherer Leitfähigkeit versagt, war auch der Grund, weshalb die Ladung von Ameisensäure und Milchsäure nicht unzweifelhaft festgestellt werden konnte.

6. Durch die vorstehenden Versuche wird die Frage nahe gelegt, ob die Steighöhe, bis zu welcher verschiedene Flüssigkeiten durch die gleiche electromotorische Kraft getrieben werden, in Zusammenhang mit der Dielectricitätsconstante der Flüssigkeiten stände. Die darauf bezügliche Untersuchung soll später zur Mittheilung gelangen. Hier genüge der Hinweis, dass die Berechnung älterer Versuche bereits einen solchen Zusammenhang erkennen lässt. Tereschin[1]) machte auf Anregung Quincke's Ueberführungsversuche mit Verwendung einer Leydener Batterie, die durch Drehen einer Holtz'schen Maschine auf constantem Potential erhalten wurde. Er untersuchte im gleichen Capillarrohr Wasser, Methylalkohol und Aethylalkohol und fand, dass deren Steighöhen — nach Reduction unter Berücksichtigung der Dichten — im Verhältniss standen von:

Wasser	642
Methylalkohol	244
Aethylalkohol	165

Diese Zahlen stehen im Verhältniss von 85,6 : 32,6 : 22,3 kommen also dem Verhältniss der Dielectricitätsconstanten nahe.

1) Tereschin, Wied. Ann. **32.** p. 338. 1887.

7. In der im fünften Abschnitt mitgetheilten Tabelle findet sich der Ladungssinn der Flüssigkeiten gegen Glas. Mit der Wahl eines anderen festen Stoffes müssten Aenderungen in der Tabelle eintreten, deren Sinn sich in jedem Falle voraussagen liesse. Glas hat unter den festen Stoffen eine hohe Dielectricitätsconstante und ladet sich somit gegen die meisten übrigen positiv. Eine kleine Dielectricitätsconstante hat Schwefel — seine Stellung in der Spannungsreihe zeigt, dass er sich gegen fast alle festen Stoffe negativ ladet. Würden wir also ein Diaphragma statt aus Glas aus Schwefel bilden, so müssten darin zunächst sämmtliche Flüssigkeiten, die sich gegen Glas positiv luden, um so mehr sich positiv laden; ausserdem aber noch diejenigen Flüssigkeiten, deren Constante kleiner als die des Glases, grösser als die des Schwefels ist. Die Constante des Schwefels ist nach Kohlrausch 2—4. Die höheren Werthe sind von Boltzmann an Schwefelkrystallen gefunden worden, die kleineren ergaben sich bei Verwendung von gegossenem Schwefel. Das Diaphragma wurde in der Weise gebildet, dass mit einem gläsernen Stempel Schwefelpulver in ein Glasröhrchen eingestampft wurde. Zur Controle wurde auch mit Glaspulver in derselben Weise verfahren, wobei die in den Glassprüngen erhaltenen Resultate sich nicht änderten. Es ergaben sich mit Schwefel die folgenden Resultate bei beliebig herausgegriffenen Flüssigkeiten:

	D.C.	Glas	Schwefel		C.D.	Glas	Schwefel
Wasser	80,9	+	+	Amylformiat	7,7	+	+
Allylalkohol	21,6	+	+	Anilin	7,22	+	+
Amylalkohol	16,0	+	+	Propionsäure	5,50	−	+
Benzaldehyd	14,5	+	+	Aethylbutyrat	5,3	+	+
Essigsäure	9,7	+	+	Aethyläther	4,25	−	+
Aethylformiat	9,1	+	+	Terpentinöl	2,2	−	−
Aethylbromid	8,90	+	+				

Gegen Schwefel werden also alle Flüssigkeiten positiv, mit Ausnahme von Terpentinöl, wie schon Quincke gefunden hat. Bei Benzol, Toluol, Xylol war es nicht möglich eine Fortführung wahrzunehmen, auch nicht, als diese Flüssigkeiten mit Salzsäure leitend gemacht worden waren. Die Constanten dieser Flüssigkeiten liegen bei 2,3—2,5. Nimmt man an, dass

die Constante des verwendeten Schwefels diese Grösse hat — wie wir vorher zu der Annahme geführt wurden, dass die Constante des Glases zwischen 5,5 und 6,16 liegen muss — so sind alle Angaben der obigen Tabelle Bestätigungen des aufgestellten Gesetzes: *Stoffe von höherer Dielectricitätsconstante laden sich positiv bei der Berührung mit Stoffen von niederer Dielectricitätsconstante.*

Nicht unerwähnt soll bleiben, dass sich bisher *eine* Ausnahme gezeigt hat, deren Aufklärung noch nicht gelungen ist. Chloroform (5,02) zeigt gegen Glas (über 6,5) die seiner Dielectricitätsconstante entsprechende negative Ladung. In Schwefel sollte es sich positiv laden, zeigte sich jedoch negativ. Möglich, dass hier noch Spuren einer Verunreinigung ebenso wie beim Aether, von dem nur ein sorgfältig gereinigtes Präparat die seiner Dielectricitätsconstante entsprechende Ladung zeigte, sich geltend machen.

8. Die mitgetheilten Tabellen geben Anordnungen der Flüssigkeiten diesseits und jenseits von Glas und von Schwefel. Die Allgemeingültigkeit des Gesetzes aber verlangt, dass auch die Flüssigkeiten untereinander sich ihm entsprechend verhalten. Von zwei nicht mischbaren Flüssigkeiten müssen Tropfen derjenigen mit kleinerer Dielectricitätsconstante sich negativ laden gegen ein Medium mit höherer Dielectricitätsconstante, in welchem sie suspendirt sind. Die Beobachtungen sind gut ausführbar in einem längeren, an beiden Enden in die Höhe gebogenen Capillarrohr. Es gelingt unschwer, das Rohr so zu füllen, dass ein oder mehrere Tropfen der einen Flüssigkeit sich innerhalb der anderen in dem horizontalen Theile des Rohres befinden. Dabei ist nothwendig, dass die umhüllende Flüssigkeit das Glas gut benetzt; denn nur in diesem Falle sind die Tröpfchen ganz von ihr umgeben. Es wurden nur einige Versuche ausgeführt, deren Ergebniss aber unzweifelhaft war. Terpentin (2,2) in Wasser lud sich negativ. Ebenso Aether (4,25) und Schwefelkohlenstoff (2,63). Um auch einen Stoff von höherer Dielectricitätsconstante zu prüfen, wurde Nitrobenzol (32,2) gewählt. Es lud sich ebenfalls gegen Wasser negativ. Und um die Bewegung in einem anderen Medium erfolgen zu lassen wurde Nitrobenzol in Glycerin (56,2) beobachtet. Es lud sich negativ.

9. Da kein Stoff von höherer Dielectricitätsconstante bekannt ist, als Wasser, so dürfte Wasser bei Reibungsversuchen gegen Nichtleiter niemals negative Ladung zeigen. Es existiren nun Versuche von Elster[1]) und von Sohncke[2]), bei welchen Wasser gegen Eis geblasen wurde. Man muss annehmen, dass dabei nicht Wasser gegen Eis, sondern wärmeres Wasser gegen das am Eis adhärirende kältere sich rieb. Hierbei lud sich der Wasserstrahl negativ. Wie nun aus einer Reihe von Untersuchungen[3]) hervorgeht, wächst die Dielectricitätsconstante des Wassers mit abnehmender Temperatur. Es stehen also die Versuchsergebnisse von Elster und von Sohncke in Uebereinstimmung mit dem aufgestellten Gesetz.

Für den experimentellen Theil der vorstehenden Arbeit wurden mir die Hülfsmittel des Instituts für physikalische Chemie freundlichst zur Verfügung gestellt.

Göttingen, December 1897.

1) Elster, Wied. Ann. **6.** p. 553. 1879.

2) Sohncke, Wied. Ann. **28.** p. 550. 1886.

3) Heerwagen, Wied. Ann. **49.** p. 278. 1896; Drude, Wied. Ann. **59.** p. 50. 1896; Abegg, Wied. Ann. **62.** p. 257. 1897.

(Eingegangen 11. December 1897.)

3. *Akustische Erscheinungen am electrischen Flammenbogen*[1]*; von Hermann Th. Simon.*

1. *Legt man den Stromzuführungsdrähten einer electrischen Gleichstrombogenlampe parallel eine zweite, von schwachen intermittirenden Strömen durchflossene Leitung, so tönt der Lichtbogen mit einem intensiven knatternden Geräusch.*

Zur Erzeugung der intermittirenden Ströme im Nebenstromkreise kann man einen von einem Element betriebenen Stimmgabelunterbrecher, den Neef'schen Hammer eines kleinen Inductoriums und ähnliche Vorrichtungen benutzen.

2. Dieses Knattern beobachtete ich, als ich mit einer Bogenlampe arbeitete, während in einem benachbarten Zimmer ein Inductorium in Gang war: Die Bogenlampe sowohl, wie das Inductorium wurden aus derselben Accumulatorenbatterie gespeist, deren Zellen durch einen Zellenschalter am Schaltbrett in die entsprechenden Leitungsnetze vertheilt werden.[2]) Da das Schaltbrett von der Batterie ca. 15 m entfernt ist, so laufen die Verbindungsdrähte der Zellen mit dem Zellenschalter auf dieser Strecke nebeneinander her. Die durch die Unterbrechungen am Inductorium in seinen Zuführungsdrähten erzeugten intermittirenden Ströme induciren in den Zuführungsdrähten der Bogenlampe schwache secundäre Ströme, welche sich über den Lampengleichstrom lagern und die beobachtete akustische Wirkung im Lichtbogen hervorrufen. — Dass diese Erklärung richtig ist, und dass es sich nicht etwa um eine Resonanzwirkung der von dem Inductoriumfunken ausgehenden electrischen Wellen handelt, wurde durch eingehende Versuche nachgewiesen.

3. Die Erscheinung bleibt unverändert, wenn an Stelle einer Bogenlampe mit Differentialregulirung ein Lichtbogen

---

1) Im Auszug mitgetheilt in der Sitzung der Erlanger physikalisch-medicinischen Societät vom 8. November 1897.

2) Vgl. E. Wiedemann, Das neue physikalische Institut der Universität Erlangen.

zwischen feststehenden Kohlenspitzen in den Stromkreis eingeschaltet wird. Sie spielt sich daher im Lichtbogen selbst ab, und die Kohlenspitzen, sowie der Regulirmechanismus sind nicht ihre Ursache.

4. Versuche, den wechselnden Schwingungszustand des Flammenbogens, der den Ton bedingt, durch Beobachtung im rotirenden Spiegel oder durch photographische Aufnahmen auf einer mit Bromsilberpapier überzogenen rotirenden Trommel auseinander zu legen, waren erfolglos. Die durch die übergelagerten Inductionsstösse etwa veranlassten Zuckungen des Lichtbogens oder Schwankungen seiner Lichtstärke sind im Verhältniss zur Gesammthelligkeit zu klein, um mit den beschriebenen Mitteln beobachtet zu werden.

5. Da bei der unter 2. beschriebenen Beobachtung die aufeinander inducirend wirkenden parallelen Drähte ca. 10 cm voneinander abstanden und die Stromstärke im Primärkreise des Inductoriums höchstens 1 Amp. betrug, so besassen die in der Lichtleitung inducirten Stromschwankungen eine relativ geringe Intensität. Daher war die starke akustische Wirkung zunächst überraschend.

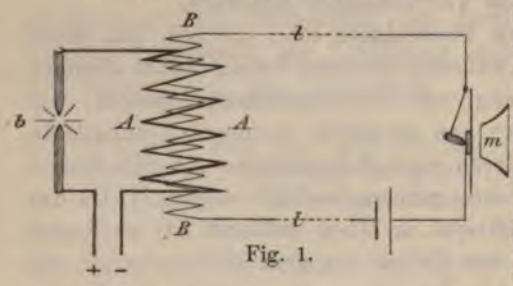


Fig. 1.

6. Zur weiteren Untersuchung der Erscheinung wurde folgende Anordnung (vgl. Fig. 1) getroffen [1]): In den Stromkreis des Lichtbogens *b* wurde eine Drahtspule *A* eingeschaltet. In dieselbe wurde eine Spule *B* (meist zur Verstärkung der gegenseitigen Induction mit einem Eisendrahtbündel versehen) eingeschoben, diese war durch eine längere Leitung *l* mit einem Mikrophon, das in einem entfernten Raume aufgestellt war und einem Accumulator zu einem Stromkreis verbunden. *Wurde das Mikrophon mit dem Stiel einer tönenden Stimmgabel berührt, so hörte man am Flammenbogen deutlich den Stimmgabelton. Ebenso*

1) Bei der Ausführung der folgenden Versuche hat mich Hr. A. Wehnelt in sehr dankenswerther Weise unterstützt.

wurde Pfeifen, Klopfen, Singen, das Spiel einer Spieldose etc. aufs deutlichste übertragen und selbst in das Mikrophon hineingesprochene Worte wurden vom Flammenbogen verständlich wiedergegeben, mit jeder feinsten Schattirung der Klangfarbe. Bei lauteren Tönen von gewisser Tonhöhe singt der Flammenbogen laut zischend mit, wahrscheinlich, weil dann die Eigentöne des Mikrophons die Mikrophonschwankungen verstärken; doch gehen dann die feinen Klangunterschiede in dem Zischen des Bogens verloren. — Man hält zum Hören der Töne neben den Flammenbogen zweckmässig einen Glastrichter und leitet von ihm aus die Schallwellen durch einen oder zwei Gummischläuche ins Ohr.

In dem Flammenbogen treten demnach bei den kleinsten Schwankungen seiner Stromstärke Veränderungen auf, die entsprechende Dichteschwankungen der umgebenden Luft zur Folge haben und gegebenen Falles als Klänge wahrgenommen werden.

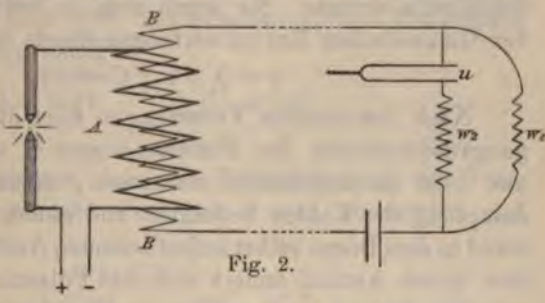


Fig. 2.

7. Diese Veränderungen bestehen in periodischen Schwankungen der Temperatur des Flammenbogens, die den Stromschwankungen parallel gehen und entsprechende Dichteschwankungen der umgebenden Luft bewirken.

Um über die Ordnung der hier in Betracht kommenden Grössen ein Urtheil zu gewinnen, wurde die folgende Messung und Berechnung angestellt.

Die Electricitätsmenge, die bei jeder einzelnen Schallwelle durch den Flammenbogen geht, ergab sich auf folgende Weise: Der Secundärstromkreis B (vgl. Fig. 2) wurde im Zweige w_1 dauernd geschlossen und ein Rheostat w_2 mit einem Stimmgabelunterbrecher u als Nebenschluss parallel zu w_1 geschaltet. Der Gesammtwiderstand der beiden Zweige, wenn der Unterbrecher in w_2 geschlossen ist, beträgt $W_g = w_1 w_2/(w_1 + w_2)$, wenn er geöffnet ist $W_0 = w_1$. Infolge der Unterbrechungen bei u schwankt er zwischen diesen beiden Werthen so oft in der Secunde hin

und her, als die Stimmgabel Schwingungen macht. In dem Stromkreise B entstehen ebenso viele Stromschwankungen, die im Stromkreise A je einen Oeffnungs- und einen Schliessungsstoss erregen. Je grösser w_2 ist, desto mehr nähert sich $w_2/(w_1 + w_2)$ der Einheit, desto schwächer werden die Inductionsstösse in A. w_2 wurde so gewählt, dass man beim Arbeiten des Unterbrechers u eben noch das Knattern des Flammenbogens im Stromkreis A hörte. Dann wurde an Stelle des Flammenbogens ein empfindliches ballistisches Galvanometer [1]) eingeschaltet. Die Widerstände der die Bogenlampe bez. das Galvanometer enthaltenden Zweige wurden durch zugeschalteten Ballastwiderstand gleich gemacht und statt des Stimmgabelunterbrechers ein gewöhnlicher Stromschlüssel eingeschaltet. Die bei jedem Oeffnen und Schliessen desselben durch das Galvanometer gehende Electricitätsmenge war so nahe gleich der, die bei den ersten Versuchen je eine Schallwelle erregte. Sie ergab sich, in bekannter Weise nach der Gauss'schen Zurückwerfungsmethode bestimmt, zu

$$e = 5 \,.\, 10^{-6} \text{ Coulomb.}$$

Nach den neueren Forschungen über die Natur des Uebergangswiderstandes des Flammenbogens [2]) setzt sich derselbe aus zwei Bestandtheilen zusammen, einem durch die Verdampfung der Kohlen bedingten und einem als Leitungswiderstand in dem Bogen selbst aufzufassenden Antheil. Entsprechend dem ersten Antheil ändert sich das Potential beim Uebergang von den Kohlen in den Flammenbogen um $m =$ ca. 40 Volt, während die Aenderung desselben für jeden Millimeter der Flammenbogenlänge nur $n = 1{,}9$ Volt beträgt. [3]). Die Stromarbeit, die einem Stromstosse von der hier betrachteten Art entspricht, wird also auch nur mit einem Bruchtheile zur Erwärmung des Lichtbogens, zum weitaus grösseren Theile vielmehr als Verdampfungswärme aufgewendet.

Die beim Uebergang der Electricitätsmenge e vom Potential E_1 bis E_2 geleistete Arbeit ist

$$w = 0{,}24\, e\, \varepsilon \text{ Cal.},$$

1) Das von H. E. J. G. du Bois u. H. Rubens, Wied. Ann. 48. p. 236. 1893 beschriebene mit schwerem Magnetsystem.

2) Vgl. E. Voit, Der electrische Lichtbogen, p. 41—43. Stuttgart 1896.

3) Vgl. E. Voit, l. c. p. 27.

wo $\varepsilon = E_1 - E_2$. Da die Länge meines Flammenbogens 0,5 cm war, so ist für den vorliegenden Fall

$$\varepsilon = n \,.\, 0{,}5 = 1{,}9 \,.\, 0{,}5 = 0{,}95 \text{ Volt}$$

zu setzen.

Die entsprechende Stromarbeit ist

$$w_0 = 0{,}24 \,.\, 5 \,.\, 10^{-6} \,.\, 0{,}95.$$

Der Durchmesser meines Flammenbogens war 0,6 cm, seine Länge 0,5, sein Volumen also 0,14 cm^3. Wenn wir seine Dichte gleich derjenigen der Luft, seine Temperatur gleich 3000° setzen, eine Zahl, die nach Versuchen von J. Violle[1]) eher zu klein als zu gross ist, so ergiebt sich seine Masse zu

$$m = \frac{0{,}14 \,.\, 0{,}0013}{\left(1 + \frac{3000}{273}\right)}.$$

Für die specifische Wärme der Gase des Flammenbogens setzen wir die der Luft 0,24 und erhalten die zur Erwärmung um x^0 nöthige Wärmemenge

$$Q = 0{,}24 \frac{0{,}0013 \,.\, 0{,}14}{\left(1 + \frac{3000}{273}\right)} \, x \text{ Cal.}$$

Unter der Annahme, dass alle Stromarbeit w_0 zur Temperaturerhöhung verwendet wird, ist $Q = w_0$ zu setzen, und es ergiebt sich

$$x = 0{,}3^0 \text{ C.},$$

d. h. die Temperatur des Flammenbogens würde sich bei dem Durchgange jedes durch eine Schallwelle hervorgerufenen Stromstosses um 0,3° erhöhen.

Die Druckänderung, die die Gase des Flammenbogens durch diese Temperaturerhöhung erfahren, ergiebt sich zu

$$\Delta p = \frac{0{,}3}{273 + 3000} = 9 \,.\, 10^{-5} \text{ Atmosphären.}$$

Wenn Lord Rayleigh[2]) für die kleinsten noch als Ton zur Wahrnehmung gelangenden Druckschwankungen der Luft den Werth $\Delta p = 6 \,.\, 10^{-9}$ Atmosphären findet, so dürfte das dem oben gefundenen Resultate nicht wiedersprechen, wenn man

1) J. Violle, Compt. rend. **119.** p. 940. 1894; Beibl. **19.** p. 258. 1895.

2) Lord Rayleigh, Phil. Mag. (5) **38.** p. 365—370. 1894; Beibl. **19.** p. 407. 1895.

berücksichtigt, dass die oben gewonnene Zahl an sich nur eine obere Grenze darstellt. Denn das beobachtete Knattern ist kein einfacher Ton, sondern enthält Obertöne, die sämmtlich vom Ohre wahrgenommen werden, also auch durch entsprechende Bruchtheile der ermittelten Gesammtdruckschwankung im Flammenbogen erzeugt werden.

8. Vergrössert man die Länge des Lichtbogens, so werden die durch dieselben Stromstösse erzeugten Töne wesentlich lauter und deutlicher. Diese Thatsache steht mit den Ausführungen unter 7. durchaus im Einklange und bestätigt insbesondere die dort erwähnten Anschauungen über den Uebergangswiderstand des Flammenbogens. Denn da mit wachsender Länge des Flammenbogens der Leitungswiderstand des Bogens grösser, so entfällt jetzt ein grösserer Bruchtheil der Stromerbeit auf die Erwärmung des Flammenbogens, es wird ein grösseres Gasvolumen erwärmt, und die Töne werden lauter.

9. Versucht man dieselben Stromstösse, die am Flammenbogen die beschriebene Wirkung äussern, zwischen Spitzen übergehen zu lassen, die sich in der etwa durch Kalium oder Natrium leitend gemachten Flamme des Bunsenbrenners gegenüberstehen, so bleibt jede akustische Wirkung aus. Dieselbe scheint also auf die gutleitenden Gase des Flammenbogens beschränkt zu sein.

10. Nach diesen Versuchen reagirt der Flammenbogen auf Stromschwankungen durch Druck- bez. Volumänderungen. *Umgekehrt können Druckschwankungen, wie sie in Schallwellen enthalten sind, Stromschwankungen hervorrufen. Der Flammenbogen kann nicht nur Stromschwankungen in Töne, sondern auch Töne in Stromschwankungen umwandeln, die inducirend auf einen zweiten durch ein Telephon geschlossenen Stromkreis einwirken und dort wieder als Töne wahrgenommen werden.*

Die Anordnung des Versuches war folgende: Im Hauptstromkreis des Flammenbogens befindet sich wieder die oben erwähnte Spule *A*, in derselben Spule *B*, an die jetzt statt des Mikrophons ein Telephon angeschlossen ist. Durch einen Trichter werden die Schallwellen auf den Flammenbogen concentrirt. Spricht, singt, pfeift man in denselben, so giebt das Telephon alles deutlich und der Klangfarbe entsprechend wieder.

11. Die Erklärung ist folgende: Bekanntlich ist die Grösse des Uebergangswiderstandes des Flammenbogens durch die Dichte der umgebenden Luft wesentlich mitbestimmt. Geht eine Schallwelle durch die Gase des Flammenbogens, so entstehen periodische Schwankungen des Uebergangswiderstandes und so der Stromstärke, welche den Dichteschwankungen in dem Flammenbogen folgen. Diese Stromschwankungen werden durch Induction in bekannter Weise in den Telephonstromkreis übertragen und im Telephon in Schallwellen umgewandelt.

Ergebnisse.

a) *Der Flammenbogen verwandelt periodische Stromschwankungen, die sich über seinen Hauptstrom lagern, bis in alle Einzelheiten der Klangfarbe in Töne. Er konnte somit als Empfänger bei mikrophonischer Uebertragung jeder Art von Klang und Geräusch dienen.*

b) *Der Flammenbogen reagirt auf die kleinsten Dichteschwankungen der umgebenden Luft durch entsprechende Schwankungen seiner Stromstärke und konnte somit als Geber bei telephonischer Uebertragung jeder Art von Klang und Geräusch dienen.*

Erlangen, Physik. Inst. d. Univ., October 1897.

(Eingegangen 23. December 1897.)

4. *Das Verhalten der Kathodenstrahlen in electrischen Wechselfeldern; von H. Ebert.*

(Mittheilung aus dem physikalischen Institut der Universität Kiel.)

In neuester Zeit lenken die Versuche eine directe Beeinflussung der Kathodenstrahlen durch electrische Kräfte analog derjenigen durch magnetische Felder nachzuweisen, die Aufmerksamkeit in hervorragender Weise auf sich. Hr. Jaumann war wohl der Erste, welcher eine solche „electrostatische Ablenkbarkeit der Kathodenstrahlen" gefunden zu haben meinte.[1]) Er benutzte zum Nachweise derselben „einpolige" Entladungen. Diese sind aber gegen jede Aenderung im Felde, etwa durch Ableitungen oder dgl. höchst empfindlich. Die Herren E. Wiedemann und G. C. Schmidt[2]) konnten in der That nachweisen, dass die typischsten der von Hrn. Jaumann untersuchten Fälle sich durch die Verlegung der *Ansatzstelle* der *Kathodenstrahlen* infolge der Feldänderungen erklären lassen.

Unter etwas anderen Bedingungen erhielt J. J. Thomson unter der Wirkung constanter electrischer Felder eine Ablenkung geeignet abgesonderter Kathodenstrahlen.[3])

In ein neues Stadium trat die Frage durch die Beobachtung des Hrn. K. E. F. Schmidt, dass zwar nicht electrostatische Kräfte an sich, wohl aber zeitliche Aenderungen ihrer Feldstärke, also electrische Schwingungen einen Einfluss auf Kathodenstrahlen zeigen.[4]) Die Bedingungen, unter denen er arbeitete, scheinen mir eine directe Einwirkung auf die Ansatzstelle der der Prüfung unterworfenen Kathodenstrahlen auszuschliessen. Hr. K. E. F. Schmidt arbeitete mit der von Hrn. Braun[5]) beschriebenen Kathodenröhre, bei der eine

1) G. Jaumann, Sitzungsber. d. k. k. Gesellsch. d. Wissensch. zu Wien (II a) **105.** p. 291. 1896.

2) E. Wiedemann u. G. C. Schmidt, Wied. Ann. **60.** p. 510. 1897.

3) J. J. Thomson, Phil. Mag. (5) **44.** p. 293. 1897.

4) K. E. F. Schmidt, Abhandl. der Naturforsch.-Gesellschaft zu Halle **21.** p. 163 u. 173. 1897.

5) F. Braun, Wied. Ann. **60.** p. 552. 1897.

längere cylindrische Entladungsröhre, in welcher die Kathodenstrahlen erzeugt werden, durch ein Diaphragma von dem eigentlichen Untersuchungsraum getrennt ist; hier kann die Gefahr einer directen Beeinflussung des die Kathodenstrahlen liefernden Entladungsvorganges sehr herabgesetzt werden. Als der typische der Schmidt'schen Versuche kann wohl der folgende angesehen werden: An den — Pol des die Braun'sche Röhre erregenden Inductoriums wurde durch einen Draht ein kleines Blech oder eine Kugel angeschlossen, welche an die Röhre unmittelbar hinter dem Diaphragma *C*[1]) angelegt wurden. Der Lichtfleck, welcher von dem Kathodenstrahlenbündel auf dem am Ende *E* der Röhre befindlichen Phosphorescenzschirm *D* erzeugt wird, erhielt dadurch eine kometenschweifähnliche Verlängerung, welche sich nach der von dem Blech oder der Kugel abgewendeten Seite richtete. Verbindung mit dem Anodenpole des Inductoriums gab die gleiche Erscheinung in schwächerem Grade; zuweilen wurde ein nach der anderen Seite gerichteter Schweif beobachtet. In dieser Form wurde der Versuch auch bei Gelegenheit der Naturforscherversammlung in Braunschweig vorgeführt.

Bei der grossen Bedeutung, welche die Frage mit Rücksicht auf die Natur der Kathodenstrahlen hat, schien es wünschenswerth, die Schmidt'schen Versuche unter möglichst einfachen und klar zu übersehenden Versuchsbedingungen zu wiederholen, sowie einige hierbei auftretende neue Fragen weiter zu verfolgen. Vor allem musste die die Röhre erregende Electricitätsquelle von der die Kathodenstrahlen ablenkenden Kraft völlig unabhängig gemacht werden.[2]) Ferner musste

1) Die Buchstaben beziehen sich hier wie bei den folgenden Gelegenheiten auf die Fig. 1 p. 552 der Braun'schen Abhandlung.

2) Hr. K. E. F. Schmidt giebt an, dass es ihm zunächst nicht gelang, die Erscheinung zu erhalten, wenn diese Unabhängigkeit bestand. In einem Nachtrage zu seiner zweiten Abhandlung gedenkt er indessen (p. 190) eines Versuches, bei dem die Ablenkungen der Kathodenstrahlen eintraten, wenn sie von der Influenzmaschine ohne Funkenübergang erzeugt waren, zwei der Braun'schen Röhre parallel stehende Platten aber durch die Schwingungen des Inductors gespeist wurden. (Dem unmittelbar vorher beschriebenen Versuche bei *einpoliger* Erregung der Röhre möchte ich eine geringere Bedeutung beimessen, da bekannt ist, ein wie unstetes Gebilde die hierbei erzeugten Kathodenstrahlen sind.)

das Inductorium mit seinem bei der Verwendung der üblichen Unterbrechungsvorrichtungen überaus complicirten Entladungsvorgange und seinen schnell abklingenden Schwingungen durch eine Vorrichtung ersetzt werden, welche hinreichend rasche electrische Schwingungen in genau gleicher Weise beliebig lange zu erzeugen im Stande ist.

Durch die Güte des Hrn. Ingenieur Hummel[1]), Inhabers des Institutes für electrotechnische Versuche in München, befinde ich mich in dem Besitze eines Gleichstrom-Hochfrequenzwechselstromtransformers, der durch Gleichstrom angetrieben einen Wechselstrom von ca. 60 000 Polwechseln in der Minute und ca. 14 Watt liefert. Diesen Wechselstrom transformire ich mit Hülfe eines kleinen Siemens'schen Funkeninductors auf ca. 1500 Volt effective Spannung und führe den Secundärstrom zwei kleinen Platten ($3{,}7 \times 6{,}8$ cm^2) zu, welche in einem Abstande von $2^1/_2$ cm, dem äusseren Durchmesser der Braun'schen Röhre, dicht hinter dem Diaphragma einander gegenüber stehen. Der hierdurch gebildete Plattencondensator hat eine so kleine Capacität, dass der primäre Stromverlauf durch ihn nicht beeinflusst wird und der Transformator als offen betrachtet werden darf. Dem stetigen Verlaufe des Wechselstromes entsprechend fallen hierbei alle jene Complicationen bei dem nur als Transformator benutzten Inductorium hinweg, welche sonst namentlich den Verlauf des Oeffnungsinductionsstromes zu einem so unregelmässigen, mit Unstetigkeitspunkten versehenen machen.

Zwischen den Platten entsteht ein electrostatisches Spannungsfeld, welches zeitlich fast genau sinoidal mit grosser Regelmässigkeit wechselt. In dieses Feld wird die Braun'sche Kathodenstrahlenröhre gestellt; sie selbst wird durch eine voll-

---

Bei diesem Versuche wurden 40×53 cm^2 grosse Platten verwendet, welche um 16 cm voneinander abstanden. Durch so grosse Platten müssen erhebliche Feldänderungen hervorgerufen werden. Da die Braun'sche Röhre nur etwa $^1/_2$ m lang ist, so könnte das Bedenken erhoben werden, dass hier directe Einwirkungen auf die Kathodenstrahlenansatzstelle nicht völlig ausgeschlossen waren.

1) Für die freundliche Ueberlassung dieser Maschine für meine Untersuchungen möchte ich auch an dieser Stelle Hrn. Ingenieur Hummel meinen verbindlichsten Dank aussprechen.

kommen selbständig und unabhängig vom Versuchsfelde arbeitende Influenzmaschine erregt.

Bei dieser Anordnung werden nicht nur schweifartige Ansätze an dem Kernfleck auf dem Phosphorescenzschirm, sondern wohldefinirte Ablenkungsbahnen erhalten, welche, im rotirenden Spiegel betrachtet, zu höchst regelmässigen Schwingungscurven ausgezogen werden. Der wesentliche Vortheil, der hier erreicht sein dürfte, scheint mir aber darin zu liegen, dass alle in Betracht kommenden Grössen einer genauen quantitativen Bestimmung zugänglich sind und dadurch die näheren Bedingungen der Erscheinungen näher festgestellt werden können.

Apparate.

1. Die zu den Versuchen benutzte *Wechselstrommaschine* ist vierpolig und besitzt eine Trommelarmatur. Eine eingehendere Beschreibung sowie nähere Angabe über den Wirkungsgrad dieses Transformers bei verschiedenen Belastungen soll bei späterer Gelegenheit gegeben werden; hier genügen die folgenden Angaben: Gewöhnlich wurde die Maschine bei Serienschaltung von Armatur und den erregenden Feldmagneten mit 1,2 Amp. Gleichstrom einer 32 zelligen Accumulatorenbatterie unter Vorschaltung von Regulirwiderstand beschickt; dabei stellte sich bei offenem Transformator eine Spannung von ca. 50 Volt an den Gleichstromklemmen her. Bei 70 Ω inductionsfreier Belastung im Wechselstromkreise wurde in diesem 31 Volt bei 0,45 Amp. erhalten; das Wattmeter zeigte 13,8 Watt, was bei 60 Watt Gleichstrom also einen Wirkungsgrad von 0,23 für den vorliegenden Fall ergiebt.[1])

Die Tourenzahl wurde akustisch zu 260 pro sec bestimmt; bei den vier magnetischen Kreisen des Feldes hat man also $n = 520$ Perioden in der Secunde: die Tourenzahl wechselt natürlich etwas mit der Belastung, doch entfernte sie sich bei den hier angestellten Versuchen nicht weit von der angegebenen Zahl.

2. Als *Transformator* wurde ein Siemens'scher Inductor verwendet. Die beiden die Primärwickelung bildenden Spulen

1) Diese Werthe wurden in dem Versuchslaboratorium des Hrn. Hummel in München ermittelt.

wurden hintereinander geschaltet mit Weglassung des Condensators direct an die Wechselstromklemmen des Gleichstrom-Wechselstromtransformers angeschlossen. Dann waren die Windungszahlen bei den gegebenen Eisenverhältnissen des Transformators gerade so, dass eine genügende Belastung vorhanden war, ohne dass zu viele der zugeführten Watt für die Leistung der Hysteresisarbeit sowie der Stromwärme verwendet wurden.

3. Die erregende *Influenzmaschine* (eine einfache, einplattige Holtz'sche) wurde ausserhalb des Beobachtungsraumes aufgestellt, von wo aus sie durch Anlassen eines kleinen Electromotors in Gang versetzt werden konnte. Die Zuleitungen zum Rohre waren gut isolirte Kautschukdrähte, welche durch Glasröhren geführt wurden, sodass möglichst wenig unbenutzte electrostatische Ladung sich im Zimmer verbreiten konnte.

4. An *Wechselstrommessinstrumenten* wurde zunächst ein in den secundären Kreis leicht ein- und auszuschaltendes Hitzdrahtampèremeter verwendet, welches mittels Gleichstrom geaicht worden war. Es ist nach Art des von H. Hertz beschriebenen Instrumentes eingerichtet, nur von grösseren Dimensionen und einigen nicht unwesentlichen constructiven Abänderungen; es besitzt einen 32 cm langen Hitzdraht aus Constantan; Bruchtheile der Milliampères der effectiven Stromstärke lassen sich mittels Spiegels und Scala noch messen. Zur Messung der Effectivspannungen im transformirten Kreise diente ein von Hrn. Dr. M. W. Hoffmann und mir construirtes, in der Zeitschrift für Instrumentenkunde beschriebenes Plattenelectrometer von grossem Messbereiche und in weiten Grenzen leicht zu variirender Empfindlichkeit.[1]) Beide Messinstrumente wurden im Institute gebaut und haben sich bei über halbjährigem Gebrauche sehr gut bewährt.

Kathodenstrahlen im Hochfrequenzfelde.

1. Zunächst musste festgestellt werden, inwieweit die von dem Generator gelieferte electrische Schwingung als reine Sinusschwingung betrachtet werden dürfe. Zu diesem Zwecke

1) H. Ebert und M. W. Hoffmann, Zeitschr. f. Instrumentenk. p. 1. 1898.

wurde in den primären Kreis des Transformators eine kleine Spule *ohne* Eisenkern eingeschaltet; ihre Selbstinduction war so klein, dass sie den Stromverlauf nicht merklich ändern konnte. Diese Spule wurde unterhalb der horizontal liegenden Braun'schen Röhre mit verticaler Axe befestigt, sodass der Fluorescenzfleck durch die Wirkung des pulsirenden Magnetfeldes auf die Kathodenstrahlen zu einem mehrere Centimeter langen horizontalen Strich ausgezogen wurde. Derselbe erschien in einem vor dem Phosphorescenzschirm aufgestellten Spiegel, der um eine horizontale Axe rotirte, zu einer sehr reinen Sinuslinie ausgezogen. Abweichungen waren kaum merklich, sodass der zeitliche Verlauf der ablenkenden magnetischen Kraft und damit der primären Stromstärke fast vollkommen dem Sinusgesetze folgte.

2. Es konnte nun zu dem Hauptversuche geschritten werden, zur Entscheidung der Frage, ob die hier zur Verfügung stehende nicht abklingende, sondern sich immer wieder in gleicher Weise reproducirende Schwingung — auf geeignet hohe Spannung transformirt — auch electrisch eine ablenkende Wirkung auf das Kathodenstrahlenbündel auszuüben vermöge. Nachdem die obengenannte Spule entfernt war, wurden an die Pole des Transformators die schon erwähnten Platten von je nur $3{,}7 \times 6{,}8$ cm² Fläche angeschlossen, welche durch theilweise Zwischenschaltung einer 2,5 cm dicken Hartgummiplatte zu einem kleinen Condensator vereinigt waren. Die vorderen über den Hartgummi überstehenden Theile der Platten wurden oben und unten an das Braun'sche Rohr unmittelbar hinter dem Diaphragma *C* angelegt. Wurde die Maschine in Gang gesetzt, so erschien der Fleck auf dem Schirme *D* zu einem kräftigen verticalen Streifen von ca. 3 cm Länge ausgezogen. Durch die electrostatisch bis zu zeitlich wechselnden Höhen geladenen Platten, also *in dem electrischen Wechselfelde wurden die Kathodenstrahlen deutlich abgelenkt und zwar immer genau in der Richtung der Kraftlinien*, was durch Drehen des Condensators um das Rohr herum noch besonders festgestellt wurde.

3. Die Stromstärke war im secundären Transformatorkreise auf Kosten der etwa auf das 65 fache gesteigerten Spannung so stark vermindert, dass hier eingeschaltete Spulen

mit oder ohne Eisenkern keine merklichen Wirkungen auf die Kathodenstrahlen ausübten. Die (in 2.) beschriebenen Ablenkungen können also nicht durch irgend welche *Stromwirkungen* bedingt sein. Denn dadurch, dass der secundäre Kreis geöffnet und an seine beiden Pole nur die beiden kleinen Platten angehängt werden, musste die Stärke des im secundären Kreise noch etwa zu Stande kommenden Stromes noch mehr als bei Einschaltung von Spulen vermindert sein. In der That liessen die mir zu Gebote stehenden Hülfsmittel in diesem Falle auch nicht eine Spur von Ladungsstrom erkennen. Damit fiel jede eventuelle magnetische Wirkung von Stromkraftlinien hinweg und die Ablenkungen waren also durch rein electrische Vorgänge und ihre Folgen bedingt.

4. In einem rotirenden Spiegel mit verticaler Axe wurde der verticale Strich des abgelenkten Fleckes zu einer völlig ungezackten Sinuslinie ausgezogen. Bei der Transformation war also an dem zeitlichen Verlaufe der Schwingung nichts Wesentliches geändert worden und die Ablenkungen folgten den periodischen Ladungen des Condensators.

Da der Kathodenstrahl sich als ein so gut ansprechendes Reagenz auf electrische Schwingungen erweist, so kann man die hier gegebene Anordnung benutzen, um die Vorgänge auch im *offenen* secundären Kreise eines Transformators in ihrem zeitlichen Ablaufe zu studiren.

5. Eine Verschiebung der *Ansatzstelle* der Kathodenstrahlen kann hier nicht zur Erklärung herangezogen werden; denn die ablenkende Wirkung äusserte sich nur, wenn die Platten in unmittelbarster Nähe der Röhre waren, schon bei wenigen Centimetern Entfernung erlosch sie. Die Ansatzstelle der Strahlen an der Kathode war ungefähr 30 cm von der Stelle entfernt, wo der Condensator wirkte, ausserdem lag das Metalldiaphragma dazwischen, eine Wirkung auf jene Stelle war *hier* also ausgeschlossen.

6. Je grösser die Plattenfläche ist, um so grösser ist die Ablenkung. Verschiebt man einen an den Transformator angeschlossenen Kohlrausch'schen Luftcondensator mit kreisförmigen Platten allmählich von dem Diaphragma aus nach dem Ende der Röhre, so wächst gleichfalls die Amplitude der

periodischen Ablenkungen, scheinbar wie unter einer Wirkung an längerem Hebelarme.

Schaltet man parallel zu dem am Rohre liegenden Plattencondensator eine entfernt stehende Leydner Flasche, so wächst die Ablenkung ebenfalls bedeutend; durch die Vermehrung der Capacität wird die secundäre Spannung erhöht.

7. Werden die Platten weiter voneinander entfernt, so sinkt die Amplitude der Ablenkung. Wird hierauf aber ein Theil der Luft zwischen den Platten durch ein Dielectricum von höherer Dielectricitätsconstante ersetzt, indem neben dem Rohre eine Platte etwa aus Glas oder Hartgummi dazwischen geschoben wird, so steigt die Ablenkung wieder erheblich.

Hierdurch fänden also die Beobachtungen des Hrn. K. E. F. Schmidt ihre Bestätigung; *electrische Schwingungen* vermögen in der That auf Kathodenstrahlen eine ablenkende Wirkung auszuüben. Eine andere Frage ist es nun aber, ob wir hierin eine *directe* Wirkung electrischer Kräfte, die einem zeitlichen Wechsel ihrer Stärke unterworfen sind, auf diese Strahlen erblicken dürfen, oder ob nicht vielmehr secundäre, durch die Schwingungen erst bedingte Vorgänge als die Ursache dieser Ablenkungen anzusehen sind. Man wird zunächst versuchen müssen die Erscheinung auf bekannte und bereits studirte Vorgänge zurückzuführen. Hierbei kann man an dreierlei Erscheinungen denken, welche die beobachtete Wirkung hervorbringen könnten:

I. *die magnetische Wirkung dielectrischer Verschiebungsströme;*

II. *die electrostatischen Ladungen der Wände* des als Indicator benutzten Entladungsrohres;

III. *die deflectorischen Wirkungen secundärer Kathodenphänomene.*

Die Möglichkeit einer directen Goldstein'schen Deflexion durch Kathodenstrahlen hat Hr. K. E. F. Schmidt durch ein besonders darauf abzielendes Experiment (l. c. p. 181), wie es scheint, unwahrscheinlich gemacht.

I. Einfluss der Verschiebungsströme.

Jede zeitliche Aenderung eines electrostatischen Spannungs- oder Polarisationszustandes ist nach der Maxwell'schen Theorie untrennbar mit dem Auftreten magnetischer Kräfte verbunden und zwar ist, wenn wir uns der sehr zweckmässigen Bezeichnungsweise des Hrn. Wiechert[1]) bedienen, kurz gesagt die „Schwellung (zeitliche Aenderungsgeschwindigkeit) der electrischen Kraft in einem Flächenelemente gleich dem Quirle („curl") magnetischer Kraft rings um das Element herum". [2]) Denkt man sich also die Platten des oben benutzten Condensators in einzelne Flächenelemente zerlegt und dieselben durch die Kraft- bez. Inductionsröhren miteinander verbunden, so würde bei dem Pulsiren des durch dieselben hindurch gehenden dielectrischen Polarisations- oder Inductionsflusses, jede derselben sich mit einer in sich zurücklaufenden Linie magnetischer Kraft umgeben. Alle diese einzelnen Ringlinien lassen sich nach dem Stokes'schen Satze (Ampèrescher Kunstgriff) zu einer Randerscheinung zusammensetzen.[3]) Werden wie bei Versuch 2 die Platten horizontal oben und unten an die Braun'sche Röhre angelegt, so stehen die Inductionsröhren vertical, die magnetischen Kraftlinien der Verschiebungsströme verlaufen in Horizontalebenen; den Plattenrand begleiten also Magnetkraftlinien, von denen einige das Kathodenstrahlenbündel horizontal durchschneiden. Dieselben könnten, wenn sie genügend kräftig wären, eine Ablenkung der letzteren in der verticalen Richtung herbeiführen. Dies war aber gerade die Erscheinung welche beobachtet wurde.

Die Verschiebungsströme in dem electrostatischen Wechselfelde würden also Ablenkungen des Kathodenstrahlenbündels in der gleichen Richtung wie eventuelle directe electrostatische Anziehungs- bez. Abstossungswirkungen der zu periodisch wechselnder Höhe geladenen Condensatorplatten hervorbringen können.

1) E. Wiechert, Abhandl. Phys.-ökon. Gesellsch. Königsberg i. P. Sep.-Abdr. p. 8. 1896.

2) Vgl. H. Ebert, Magnetische Kraftfelder § 342. p. 398. 1897.

3) Vgl. l. c. § 152. p. 150. 1897.

Dennoch glaube ich im Folgenden zeigen zu können, dass im vorliegenden Falle Verschiebungsströme jedenfalls *nicht* die Ursache der beobachteten Ablenkungserscheinungen sind.

1. Die Wirkung blieb aus, als die Condensatorplatten senkrecht zu der Längsaxe des cylindrischen Theiles des Kathodenstrahlenrohres gestellt wurden. Selbst als der Plattenzwischenraum mit einer Hartgummiplatte ganz ausgefüllt war, welche am Rande einen halbkreisförmigen Ausschnitt hatte, in den die Röhre genau hineinpasste, war keine Wirkung auf die Kathodenstrahlen zu erkennen. Wollte man die Ablenkungen auf den Magnetismus von Verschiebungsströmen zurückführen, so hätten dieselben sich hier besonders stark geltend machen müssen. Denn letztere würden das Kathodenbündel in der günstigsten Stellung treffen insofern, als hier alle die ganze Dicke der dielectrischen Zwischenschicht begleitenden Kraftlinien die Strahlen senkrecht schneiden. Da Hartgummi und die Materialien der Röhre sich magnetisch fast vollkommen gleichen, ist anzunehmen, dass die durch die Verschiebungsströme geweckten Magnetkraftlinien den halbkreisförmigen Ausschnitt durchsetzen und nicht ausschliesslich im Inneren der Hartgummiplatte selbst deren Contur begleiten. Trotzdem blieb die Wirkung gänzlich aus.

2. Directer noch ist die Entscheidung durch die Beantwortung der folgenden Frage gegeben: Folgt die Wirkung auf den Kathodenstrahl zeitlich der Condensatorladung und damit dem electrostatischen Spannungsgradienten $\mathfrak{E}$ zwischen den beiden der Braun'schen Röhre anliegenden Platten selbst, oder dem Verschiebungsstrom? Dieser letztere ist durch $d\mathfrak{E}/dt$ bestimmt, er ist also zeitlich um eine $^1/_4$ Periode in der Phase gegen die Ladung verschoben. Ist die Ablenkung durch die magnetischen Kräfte der Verschiebungsströme bestimmt, so muss auch sie eine Phasenverschiebung von rund 90^0 gegen die Spannungscurve aufweisen. Um dies zu unterscheiden, wurde der primäre Stromkreis des Transformators zum Vergleiche herangezogen. Hr. Braun hat gezeigt, wie mit Hülfe seiner Röhre durch die gleichzeitige Wirkung zweier periodischer magnetischer Kräfte, welche für sich Ablenkungen in zwei senkrecht zu einander stehenden Ebenen hervorbringen würden, bei dem Auftreten von Phasendifferenzen Curven auf-

treten, welche den Lissajous'schen Figuren nach Ursache und Aussehen gleichen.[1]) In den primären Transformatorkreis wurde die oben p. 245 bereits erwähnte kleine Spule ohne Eisenkern eingeschaltet und dem Rohre so genähert, dass eine Ablenkung der Kathodenstrahlen um ungefähr 2—3 cm (auf dem Schirme D gemessen) stattfand. An Stelle einer zweiten Spule, wie sie Hr. Braun in dem Secundärkreis verwendet, wurde der kleine an die Secundärklemmen des Transformators angeschlossene Plattencondensator an das Rohr und zwar in einer solchen Lage herangebracht, dass er für sich eine Ablenkung von gleicher Amplitude, aber in einer zur ersteren senkrechten Richtung erzeugte. Aus der entstehenden Figur konnte darauf geschlossen werden, ob sich die ablenkende Wirkung des electrischen Wechselfeldes dem Verlaufe der Grösse $\mathfrak{E}$ oder dem ihrer Ableitung $d\mathfrak{E}/dt$ anschliesst. Denn da hier der Transformator nur mit dem Plattenpaare, also einem Condensator von verschwindend kleiner Capacität belastet ist und daher als „offen" betrachtet werden kann, so haben die Stromcurve des primären und die Spannungscurve des secundären Kreises eine Phasendifferenz von nahezu einer $^1/_4$ Periode. Kleine Abweichungen hiervon sind durch die Streuung, welche gerade bei dem hier verwendeten Transformator nicht unbeträchtlich war, die Hysterese im Eisenkern und die nie ganz zu vermeidenden Wirbelströme bedingt. Folgte die Ablenkung der Kathodenstrahlen der Secundärspannung, so mussten auf dem Phosphorescenzschirme Kreise oder doch kreisähnliche Ellipsen erscheinen, war sie aber durch die magnetischen Kräfte der Verschiebungsströme bedingt (diese als genügend intensiv vorausgesetzt), so mussten gerade Linien von verschiedener Neigung entstehen, einer Phasendifferenz von 0 oder 180° entsprechend.

Um die Einzelablenkungen genau auf gegenseitige Senkrechtlage einstellen und die Amplituden derselben einreguliren zu können, war folgende Anordnung (Fig. 1) getroffen. Die Braun'sche Röhre B war in einem Holzgestelle HH horizontal gelagert; unmittelbar vor dem Diaphragma C war sie in eine Holzplatte isolirt eingelegt, welche auf der dem Vorder-

1) l. c. p. 555 ff.

raume, in dem die Ablenkungen hervorgebracht und beobachtet werden sollten, zugekehrten Seite zwei Holzrinnen R_1 und R_2 trug, deren Mittellinien zu einander senkrecht standen, und verlängert durch die Rohraxe gingen. In diesen Rinnen waren durch Schwalbenschwanz und Federn sicher geführt zwei Schlitten S_1 und S_2 beweglich, auf deren einem die Spule M, auf deren anderem das Plattenpaar $P_1 P_2$ befestigt war. So

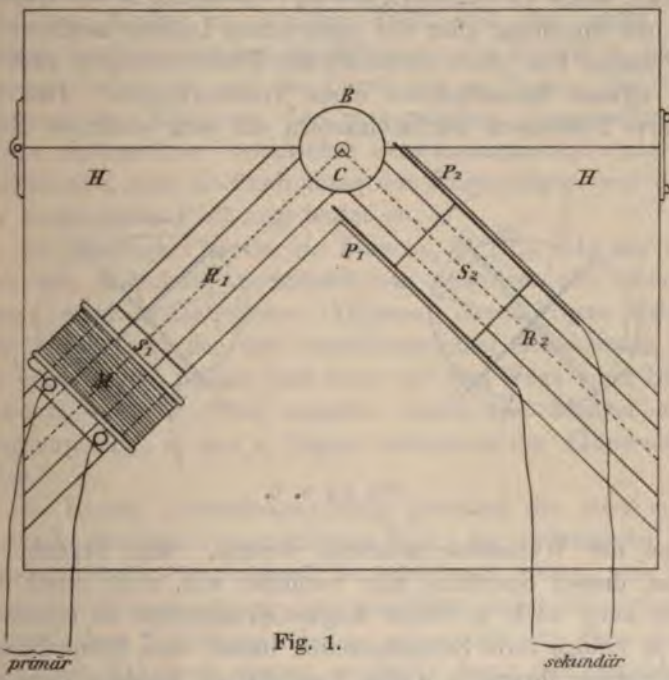


Fig. 1.

konnten beide, genau in einer zur Rohraxe senkrechten Ebene beweglich, dem Kathodenstrahlenbündel beliebig genähert oder von ihm entfernt werden, ohne dass die Senkrechtstellung der Schwingungsebenen zu einander darunter litt.

Zunächst wurde nur *eine* ablenkende Vorrichtung, Spule oder Plattenpaar verwendet, sowohl die ihr entsprechende Ablenkung nach Richtung und Grösse durch ein schmales auf das Ende E der Röhre geklebtes Papierstreifchen, als auch die entsprechende Stellung des Schlittens auf der einen Schiene bezeichnet, die betreffende Vorrichtung sodann entfernt, und

die andere in eine solche Lage gebracht, dass die ihr entsprechende Ablenkung genau senkrecht zu der ersten stand, sowie die Amplitude derselben derjenigen der anderen völlig gleich war.

Beim Zusammenwirken der beiden ablenkenden Ursachen zeigten sich bei den zahlreich wiederholten Versuchen immer kreisähnliche Ellipsen von der in Fig. 2 a und b dargestellten Gestalt, womit die Zugehörigkeit der Schwingung zu der Grösse $\mathfrak{E}$, also der Spannung oder der electrischen Ladung bewiesen ist. Wir haben hier einen empfindlichen Phasenindicator auch für den *offenen* Secundärkreis eines Transformators. Das hier studirte Phänomen dürfte insofern ein sehr wichtiges Hülfs-

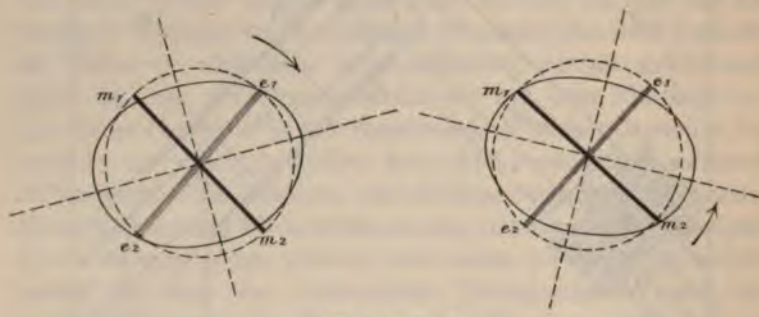


Fig. 2a u. b.

mittel der Wechselstromtechnik werden. Man braucht den Kreis, dessen Spannung man verfolgen will, nicht durch eine, wenn auch noch so kleine Magnetisirungsspule zu schliessen, die ja infolge ihrer Selbstinduction immer eine kleine Phasenverzögerung ihrerseits wieder hineinbringt, sondern kann statt mit secundärem Strom zu arbeiten, direct die secundäre Spannungscurve zu der primären Stromcurve in Beziehung setzen, wie es hier geschehen ist.

Im rotirenden Spiegel stellten sich die erhaltenen Schwingungscurven bei der oben angegebenen verticalen Axenstellung als „verschlungene" Cykloiden dar.

Lässt man beide Ursachen nicht gleichzeitig, sondern nacheinander auf den Kathodenstrahl einwirken, so zeigt sich folgendes: Ist der durch die electrische Componente auf dem Phosphorescenzschirm hervorgerufene Strich $e_1\ e_2$ (Fig. 2 a)

zuerst allein da, und wird dann die magnetische Componente durch Heranschieben der Spule M bis zur Amplitudengleichheit in ihrer Wirkung gesteigert, so wird e_1 e_2 allmählich derart erweitert, dass e_1 und e_2 immer Punkte der sich bildenden Ellipsen bleiben; die grosse Halbaxe derselben dreht sich aber immer mehr der neu hinzukommenden Componente m_1 m_2 entgegen, ohne dieselbe jedoch selbst bei der Gleichheit der Einzelamplituden zu erreichen; die Figur rundet sich also nicht zum Kreise ab, sondern dreht sich nur mehr oder weniger bei Verschiebung der Schlitten; die Punkte m_1 und m_2 kommen dabei nie auf die Curve mit zu liegen. Der Vermehrung des Einflusses der magnetischen Componente bei bereits vorhandener electrischer Schwingungscomponente entspricht also eine Rechtsdrehung der Ellipsenfigur, was durch den beigesetzten Pfeil angedeutet ist.

Ist umgekehrt zuerst die Linie m_1 m_2 (Fig. 2 b) der magnetischen Ablenkung vorhanden, so erweitert sich diese zu immer mehr kreisähnlichen Ellipsen, deren grosse Halbaxe sich immer mehr der neu hinzukommenden Componente, jetzt der electrischen, nähert und zwar auf dem Wege einer Linksdrehung, wie der Pfeil angiebt. Auch hier bleiben m_1 m_2 Ellipsenpunkte, e_1 und e_2 liegen ausserhalb der Ellipsenlinien selbst.

3. Unsere Versuchsanordnung gestattet die etwa zu erwartende Stärke des magnetischen Feldes der auftretenden Verschiebungsströme angenähert zu berechnen. Zeigt sich, dass diese der Grössenordnung nach erheblich unterhalb derjenigen magnetischen Feldstärke bleibt, auf welche die Braun'sche Röhre mit Sicherheit reagirt, so dürfte damit das gewichtigste Argument gegen die Annahme dieser Ströme als ablenkende Ursache gefunden sein.

Die *Empfindlichkeit* des die magnetischen Kräfte anzeigenden Hülfsmittels kann man leicht durch Annähern eines Stabpoles messen, dessen Feld man mit demjenigen der erdmagnetischen Horizontalcomponente vergleicht. Die von mir benutzte Braun'sche Röhre erforderte zur Hervorbringung einer auf dem Phosphorescenzschirm eben merklichen Ablenkung des Kathodenstrahlenbündels die Wirkung eines magnetischen Feldes von ca. 0,12 absoluten Feldstärkeeinheiten ($cm^{-1/2}$ $g^{1/2}$ sec^{-1}),

wobei die Kraftlinien die Strahlen senkrecht und unmittelbar, nachdem sie das Diaphragma passirt hatten, durchsetzten.

Die Untersuchungen mit dem rotirenden Spiegel hatten sowohl für den primären wie den transformirten Wechselstrom einen sehr reinen sinoidalen Verlauf ergeben. Die effective Spannung $V_{\text{eff.}}$ steht dann zur maximalen $V_{\text{max.}}$ bekanntlich in der Beziehung: $V_{\text{max.}} = \sqrt{2}\, V_{\text{eff.}}$; $V_{\text{eff.}}$ wurde zu 1520 Volt bestimmt; mit Rücksicht auf die Periodenzahl $n = 520$ des verwendeten Wechselstromes wird daher (bei vierstelliger logarithmischer Berechnung) der zeitliche Verlauf der Plattenladung durch die Gleichung

$$V = 2149 \sin 2\pi 520\, t \text{ Volt}$$

beschrieben. Der Potentialgradient pro Längeneinheit $\mathfrak{E}$ zwischen den um 2,5 cm voneinander abstehenden Platten ist daher

$$\mathfrak{E} = 860 \sin 2\pi 520\, t \frac{\text{Volt}}{\text{cm}},$$

und der Maximalwerth von $d\mathfrak{E}/dt$, auf den es hier ankommt, ist im electromagnetischen Maasssystem

$$d\mathfrak{E}/dt = 860 \,.\, 2\pi 520 = 28{,}09 \,.\, 10^{13}\ \text{cm}^{1/2}\, \text{g}^{1/2}\, \text{sec}^{-3}.$$

Ist die Leitfähigkeit des Zwischenmittels wie in unserem Falle gleich 0, so reducirt sich die Maxwell'sche Fundamentalgleichung des electromagnetischen Feldes auf

$$\omega\, \varepsilon\, d\mathfrak{E}/dt = L_\omega\, \mathfrak{H},$$

wo ω die ins Auge gefasste Querschnittsfläche des Verschiebungsstromes, $L_\omega\, \mathfrak{H}$ das über die Contur dieser Fläche in bekannter Richtung herum erstreckte Linienintegral der magnetischen Feldstärke $\mathfrak{H}$ ist.[1]) Wir wollen ω gleich der Gesammtfläche der an die Braun'sche Röhre angelegten Platten, also gleich $3{,}7 \times 6{,}8 = 25{,}2\ \text{cm}^2$ wählen. Die Grösse ε können wir trotz des Vorhandenseins der Glasröhre gleich der Dielectricitätsconstante der Luft setzen, ihr also in dem zu Grunde gelegten electromagnetischen System den Zahlenwerth $1/(3 \,.\, 10^{10})^2\, \text{cm}^{-2}\, \text{sec}^2$ beilegen.[2]) Dann wird das Linienintegral

1) Vgl. H. Ebert, Magnetische Kraftfelder § 333. p. 389. 1897.
2) l. c. § 321. p. 374.

von $\mathfrak{H}$ bei Einsetzung der entsprechenden Zahlenwerthe in die obige Formel im Maximum zu $79 . 10^{-7}$ cm$^{1/2}$ g$^{1/2}$ sec^{-1} gefunden.

Der wesentliche Theil des Verschiebungsstromes kann nur zwischen den Platten selbst, also innerhalb ω gesucht werden. Sehen wir von den durch die Plattengestalt und ihrem Abstande bedingten Abweichungen des electrostatischen Feldes von einem homogenen ab, so können wir für unsere Schätzung der Grössenordnung der ins Spiel tretenden Kräfte die Annahme machen, die magnetische Kraft der Verschiebungsströme begleite die Contur der Platten derart, dass ihre Richtung überall in die Begrenzungslinie von ω falle und überall dieselbe mittlere Stärke habe. Dann reducirt sich das auszuwerthende Linienintegral auf das Product dieses Mittelwerthes in die Länge der Contur, welche gleich 21 cm ist. Somit finden wir

$$\mathfrak{H} = 3{,}7 . 10^{-7} \text{ cm}^{-1/2} \text{ g}^{1/2} \text{ sec}^{-1}.$$

Nehmen wir an, dass diese durch die dielectrischen Verschiebungsströme hervorgebrachte magnetische Feldstärke voll und ganz bei der Ablenkung der Kathodenstrahlen in der Braun'schen Röhre zur Geltung komme, so würde sie doch noch immer ca. 300000 mal schwächer als diejenige Feldstärke sein, welche an der hier benutzten Röhre den Minimaleffect ergab und die oben zu 0,12 cm$^{-1/2}$ g$^{1/2}$ sec^{-1} ermittelt wurde. Die ca. 3 cm betragende Ablenkung des Phosphorescenzfleckes, welche unter den genannten Bedingungen thatsächlich beobachtet wurde, konnte also nicht durch die in dem Wechselfelde auftretenden Verschiebungsströme herbeigeführt werden.

II. Wandladungen der Entladungsröhre.

Dass eine Entladungsröhre, namentlich wenn sie soweit evacuirt ist, dass sich in ihr kräftige Kathodenstrahlen entwickeln, auf ihren Wandungen starke electrische Ladungen zeigt, ist bekannt. Bei der Braun'schen Röhre liegen die Verhältnisse insofern anders, als gewöhnlich, als hier der Untersuchungsraum CE (vgl. die Fig. 1 auf p. 552 der mehrfach erwähnten Braun'schen Abhandlung) vor dem Diaphragma C durch einen ziemlich langen Hals von dem eigentlichen Entladungsrohre KA getrennt ist. Dass aber

auch hier vor C und nach E hin starke Wandladungen auftreten, davon überzeugt man sich leicht mittels directer electroskopischer Prüfung. Eine kleine auf ein Glasrohr aufgekittete messingene Probekugel wurde mit Electroskopen verschiedener Empfindlichkeit verbunden, und damit der Ladungszustand des Braun'schen Rohres vor, während und nach dem Durchgange der Entladung durch Aufsetzen der Probekugel auf die verschiedenen Stellen des Rohres untersucht.

An dem Kathodenende K fand sich stets eine sehr starke negative Ladung, welche die ganze Aussenwand bis halbwegs KA hin begleitete. Sie konnte so stark werden, dass man hier Funken aus der Rohrwand ziehen konnte, und dauerte auch *nach* der Entladung längere Zeit an. Gegen die Anode A hin wurde dieser Beleg von freier $-E$ allmählich neutralisirt und eine Ladung von freier $+E$ trat an ihre Stelle. Diese positive Ladung war weniger stark und nicht so anhaltend wie die ersterwähnte negative. Gegen die Stelle hin, wo im Inneren das Diaphragma C eingesetzt ist, blieb diese positive Ladung, wenn auch in wechselndem Betrage, bestehen; am kleinsten war sie kurz vor C. Hinter dem Diaphragma C aber zeigte sich, und zwar bereits auf dem hier noch vorhandenen cylindrischen Theile der Röhre, eine sehr kräftige *positive Ladung*, deren Betrag gegen D hin immer mehr wuchs, und die an dem kolbenförmigen Ende der Röhre eine solche Höhe erreichen konnte, dass man auch nach dem Aufhören der Maschinenentladung noch Fünkchen aus diesem Theile der Rohrwand ziehen und ein electrisches Kugelpendel kräftig mit $+E$ laden konnte. Die positiven Ladungen auf der Aussenseite lassen auf eine negative Influenzladung im Inneren schliessen. In dem vorliegenden Falle müssten sich dann alle Theile des Raumes CE, selbst diejenigen, welche nicht direct von Kathodenstrahlen getroffen werden, im Inneren mit einer Schicht freier negativer Electricität laden, welche an der Aussenseite eine positive Ladung bindet.

Durch diese Ladungen ist der Verlauf der Kathodenstrahlen wesentlich mit bedingt. Bekannt ist, wie Kathodenstrahlen immer die Axe eines Cylinderrohres, durch das sie der Länge nach hindurchgehen, aufsuchen, wie bei Hohlkathoden oder bei Einbuchtungen der Electroden, bei ring- oder sieb-

förmigen Kathoden ihr Verlauf wesentlich mit durch die Ladungen an benachbarten Oberflächen bedingt ist. Bringt man durch Ableiten oder durch Funkenziehen aus der Rohrwand nicht nur zwischen K und C, sondern auch zwischen C und E eine Aenderung in der Anordnung der statischen Ladungen hervor, so zuckt das Kathodenstrahlenbündel zur Seite; es kehrt freilich schon nach kurzer Zeit in die ursprüngliche Richtung zurück, augenscheinlich weil der Ladungszustand durch die rasch aufeinander folgenden Entladungen der Influenzmaschine sehr bald wieder hergestellt wird.

Wir haben also auch bei dieser Versuchsanordnung ein starkes statisches Feld dauernd bestehen, durch das sich die Kathodenstrahlen hindurch bewegen, und jede Ursache, welche dieses Feld periodisch verändert, muss auf den Verlauf der Kathodenstrahlen Einfluss ausüben. Eine solche Ursache scheinen mir aber die durch das äussere electrische Wechselfeld im Inneren des an dieser Stelle allerdings electrodenlosen Rohres hervorgerufenen Kathodenerscheinungen zu bilden.

III. Einfuss der durch das electrische Wechselfeld hervorgerufenen Kathodenerscheinungen.

Durch die Untersuchungen des Hrn. E. Wiedemann und mir selbst ist gezeigt worden, dass überall, wo periodisch in ihrer Intensität wechselnde electrische Spannungen die Begrenzungsflächen eines gasverdünnten Raumes senkrecht oder nahezu senkrecht durchsetzten, Kathodenerscheinungen mit allen ihren Attributen, Dunkelraum, Glimmlicht, Kathodenstrahlen auftreten, vorausgesetzt, dass der Gasdruck unter einer bestimmten Grenze liegt und dem Felde eine genügende Menge Energie zugeführt wird.[1]) Sind beide Bedingungen erfüllt, so tritt mitunter auch dann das genannte Phänomen noch nicht unmittelbar hervor; die Röhre bedarf, wie wir uns ausdrückten, einer „Anregung", welche am einfachsten durch eine auf sie oder durch sie hindurch wirkende directe Entladung herbeigeführt wird; dann befindet sich das verdünnte Gas in einem Zustande, bei dem schon sehr schwache electrische Schwingungen sehr kräftige Kathodenerscheinungen

1) H. Ebert und E. Wiedemann, Wied. Ann. 50. p. 42. 1893.

an den Innenwänden des Gefässes hervorrufen. Es entstehen daher die Fragen:

a) Sind bei dem Braun'schen Rohre und dem electrischen Wechselfelde, welche hier die K. E. F. Schmidt'sche Ablenkung in so eclatanter Weise hervorrief, die Bedingungen erfüllt, unter denen jene Kathodenerscheinungen electrischer Schwingungen auftreten können?

b) Reichen sie zur Erklärung der beobachteten Ablenkungen aus?

a) Der oben erwähnte kleine Plattencondensator wurde an die Braun'sche Röhre angelegt und bis ca. 1500 Volt effectiver Wechselstromspannung geladen. Das Rohr selbst wurde *nicht* durch die Influenzmaschine erregt und das Ganze im vollkommen verdunkelten Raume betrachtet. Man sah kleine Fünkchen von den Platten auf die Röhre überschlagen; war diese längere Zeit ausser Thätigkeit gewesen, so war im Inneren kein Leuchten zu erkennen. Wurden aber nur wenige Entladungen der Influenzmaschine durch die Röhre geschickt, so sprach diese auch sofort auf die Schwingungen an; diese Erregungsfähigkeit dauerte dann noch lange an, wenn die Influenzmaschine nicht mehr wirkte.

Von den Stellen, an denen aussen die Platten anlagen, namentlich dort, wo sich die Plattenränder befanden, gingen von der Innenwand deutliche Lichtfahnen aus, welche ein schwaches, doch unschwer erkennbares Phosphorescenzlicht an der Glaswand erzeugten; sie waren nicht etwa auf die unmittelbar den Platten anliegenden Rohrtheile beschränkt, sondern — und dies scheint mir das Wichtigste zu sein — sie zogen sich weit in den erweiterten Vorderraum der Braun'schen Röhre fast bis zum Phosphorescenzschirm hinein. Selbst wenn die Röhre durch einen umgewickelten Gummistreifen vor directer Berührung mit den Platten geschützt ist, zeigen sich die Kathodenerscheinungen im Inneren, namentlich wenn Funken aus den Platten nach einer Ableitung hingezogen werden.

Bei einer Versuchsanordnung, wie sie dem oben p. 241 erwähnten Experimente des Hrn. K. E. F. Schmidt entspricht, sind diese Lichtsäulen secundären Kathodenlichtes natürlich nicht zu sehen, da sie ja dort nur gleichzeitig mit der sehr viel helleren directen Entladung des Inductoriums auftreten.

Rufen die ganz stetig erfolgenden Ladungen des Wechselstromes mit ihrem rein sinoidalen Verlaufe schon so deutliche Erscheinungen hervor, so müssen sie bei dem zackigen Verlaufe der Entladungscurve eines grossen Inductoriums[1]) und den hier vorkommenden sehr jähen Aenderungen der Potentialwerthe in erhöhtem Maasse auftreten.

Die Dunkelräume dieser Kathodenerscheinungen haben bei so tiefen Drucken, wie sie in einer Braun'schen Röhre herrschen, erhebliche Dicken.

b) Dass solche durch electrische Schwingungen hervorgerufene Kathodenerscheinungen Ablenkungen an vorübergehenden Kathodenstrahlen einer anderen Quelle herbeiführen können, dürfte nach den Untersuchungen von E. Wiedemann und mir kaum zweifelhaft erscheinen. Dieselben zeigten, dass der dunkle Raum einer Kathode dem Eindringen von Kathodenstrahlen einer anderen Electrode einen grossen Widerstand entgegensetzt.[2]) Wir beschrieben unter anderen einen Versuch, bei welchem Strahlen einer drehbaren Kathode immer näher an den Dunkelraum einer anderen Kathode herangebracht wurden; als sie denselben erreichten, vermochten sie nicht in denselben einzudringen, sondern „legten sich um ihn herum".

Wenden wir dieses Ergebniss auf unseren Fall an; durch die electrische Oscillation wird bald an der einen, bald an der anderen Seite der inneren Rohrwand ein Dunkelraum erzeugt. Die aus dem Diaphragma *C* kommenden, zunächst völlig axial verlaufenden Kathodenstrahlen der Braun'schen Röhre legen sich um denselben herum, müssen also bald nach der einen, bald nach der anderen Seite eine Ablenkung erfahren. Es ist hier augenscheinlich gar nicht einmal nöthig, zur Erklärung eine directe Goldstein'sche Deflexionserscheinung zweier senkrecht gegeneinander verlaufender Kathodenstrahlen selbst zur Erklärung mit heranzuziehen, wiewohl die Mitwirkung derselben nicht ausgeschlossen ist.

Wenn daher Hr. K. E. F. Schmidt durch das p. 181

1) Vgl. z. B. die Bilder Fig. 3b und c, welche Hr. Braun in seiner Abhandlung p. 554 giebt.

2) E. Wiedemann und H. Ebert, Sitzungsber. physikal. med. Societät Erlangen **24**. p. 114. 1891.

seiner zweiten Mittheilung unter d) beschriebene Experiment zeigt, dass die intensiven von der inneren Rohrwand beim Anlegen einer Kugel *senkrecht* ausgehenden Kathodenstrahlen für sich nicht die beobachtete Deflexion herbeiführen, so war doch auch hier nicht die deflectorische Wirkung des Dunkelraumes ausgeschlossen, der sich sicher bei dem obwaltenden tiefen Drucke über den Glimmerschirm hinaus erstreckte.

Die starken Wandladungen werden die ablenkende Wirkung unterstützen, da die Kathodenstrahlen eine theils ladende, theils entladende Wirkung ausüben.

Nach den Untersuchungen der Herren W. Kaufmann und E. Aschkinass[1]) ist die Deflexion cet. par. dem Potentialgradienten an der ablenkenden Kathode proportional. Es muss also bei einer regelmässig periodischen electrischen Kraft eine dem Sinusgesetze gehorchende Ablenkung der Kathodenstrahlen erfolgen, wie oben gefunden wurde.

Wir kommen also zu folgenden Ergebnissen:

1. Die zuerst von Hrn. K. E. F. Schmidt beobachtete Ablenkung der Kathodenstrahlen durch electrische Schwingungen tritt am reinsten bei völliger gegenseitiger Unabhängigkeit von erregender und ablenkender Electricitätsquelle auf.

2) Für die letztere eignet sich das sinoidal wechselnde Spannungsfeld eines Plattencondensators, der durch einen genügend hoch transformirten Wechselstrom gespeist wird, besonders gut.

3) Die Ablenkungen der Kathodenstrahlen einer Braun'schen Röhre werden dadurch zu einem äusserst empfindlichen Hülfsmittel zum Studium des zeitlichen Verlaufes der Secundärspannungen auch offener Transformatoren und zur Ermittelung der Phasendifferenz von primärer Stromstärke und secundärer Spannung.

4. Die Ablenkungen sind *nicht* durch magnetische Kräfte dielectrischer Verschiebungsströme bedingt.

5. Sie werden stark durch die erheblichen Wandladungen der Entladungsröhre beeinflusst.

6. Ihre Ursache scheint in den Umbiegungen zu liegen, welche die Kathodenstrahlen erfahren, wenn sie auf die durch

1) W. Kaufmann u. E. Aschkinass, Wied. Ann. 62. p. 588. 1897.

die electrischen Schwingungen im Rohrinnern hervorgerufenen Kathodendunkelräume treffen. —

Diese Ergebnisse schliessen natürlich nicht aus, dass neben den hier studirten Wirkungeu eines electrischen Wechselfeldes noch directe electro*statische* Einflüsse auf Kathodenstrahlen möglich sind; nur müssen dieselben jedenfalls so schwach sein, dass sie mit der Braun'schen Röhre nicht nachweisbar sind, sondern hierzu besondere Maassnahmen, etwa die Lenard'sche Anordnung, erfordern.

Bei den im Vorstehenden beschriebenen Untersuchungen hat mich mein Assistent, Hr. Dr. M. W. Hoffmann, auf das Wirksamste unterstützt, wofür ich demselben auch an dieser Stelle meinen besten Dank ausspreche.

Kiel, Phys. Inst. d. Univ., November 1897.

(Eingegangen 22. December 1897.)

5. *Ueber die Interferenz und die electrostatische Ablenkung der Kathodenstrahlen;* *von G. Jaumann.*

(Aus den Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. zu Wien. Mathem.-naturw. Klasse; Bd. CVI. Abth. IIa. Juli 1897.)

Die Herren E. Wiedemann und G. C. Schmidt[1]) sowohl, als Hr. D. F. Tollenaar[2]) theilen mit, dass es ihnen nicht gelungen ist, mein Experiment über die Interferenz des blauen Kathodenlichtes[3]) zu wiederholen. Dies veranlasste mich zur sofortigen Wiederaufnahme dieses Experimentes, wobei es mir gelungen ist, dasselbe wesentlich weiterzuführen.

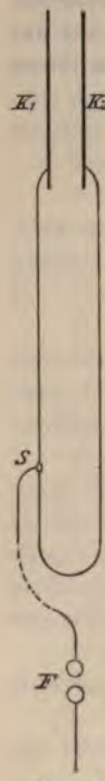


Fig. 1.

Zwei parallele Aluminiumplatten K_1 K_2 (Fig. 1) von 10 cm Länge, 4 cm Breite und 2 cm Abstand wurden in einem grossen Recipienten untergebracht und (aussen) durch eine 250 cm lange Schlinge eines 0,8 mm dicken Messingdrahtes miteinander verbunden. Diese Verbindung muss durchaus *ohne Contactfehler* hergestellt werden.[4]) Die Anode ist ein weit von den Kathodenplatten entfernter Stift.

Die Drahtschlinge $K_1 K_2 S$ wurde mittels des Klemmschraubencontactes S mit dem negativen Pol einer Influenzmaschine (einplattig, ohne Leydnerflaschen) verbunden und in diese Leitung ein Funkenmikrometer F eingeschaltet.

Die Interferenzfläche des blauen Kathodenlichtes ist eine ca. 0,5 mm dicke, hellblaue, ebene Schicht,

1) E. Wiedemann u. G. C. Schmidt, Wied. Ann. **60.** p. 510. 1897.

2) D. F. Tollenaar, Versl. d. Afd. natuurk. d. Kon. Akad. te Amsterdam, p. 310. 1897.

3) G. Jaumann, Mittheil. d. deutsch. math. Gesellsch. zu Prag, p. 146. 1892; Wied. Ann. **57.** p. 152. 1896.

4) Nietungen von Aluminium auf Aluminium sind unzulässig. Auch das Einschmelzen von Platin in Aluminium giebt einen unsicheren Contact.

welche sich inmitten eines matt wasserblauen, 2 mm dicken Hofes *deutlich* abhebt. Der übrige Raum zwischen den Kathoden ist nahezu dunkel. Nur dann, wenn diese Interferenzfläche vollkommen klar ausgebildet ist, zeigt sie sich gegen Verschiebungen des Schleifcontactes *S* empfindlich.

Damit dies erreicht wird, muss man den Funken *F* variiren. Nur in einem gewissen, von der übrigen Versuchsanordnung abhängigen Intervall der Funkenlänge gelingt das Experiment.[1]

Bei meinen früheren Experimenten bestand die Wirkung einer Verschiebung des Schleifcontactes *S* aus der Mitte der Schlinge nur in einer *Verbreiterung* der Interferenzfläche. Bei starken Verschiebungen des Contactes erfüllte sich der ganze Raum zwischen den Kathoden mit Licht, dessen Vertheilung erst bei sehr starken Verschiebungen des Contactes unsymmetrisch wurde. Ich habe damals nur als Vermuthung aussprechen können, dass diese *symmetrische Verbreiterung* sich auf *einseitige Verschiebungen* der unverbreiterten Interferenzfläche zurückführen liesse, falls man annimmt, dass es ein

---

1) Der Funke ändert bei Veränderung seiner Länge seinen Charakter und damit den Charakter der von ihm angeregten Strahlung, von deren Beschaffenheit begreiflicherweise der Ausfall eines Interferenzexperimentes wesentlich abhängen muss. Zeichen, dass die Aufstellung nicht die richtige ist, sind es, wenn die Interferenzfläche röthlich und *von ihrem Hof nicht unterscheidbar* ist und wenn ein breiter, hellleuchtender *blauer Querstrich* die Interferenzfläche senkrecht schneidet und die Kathodenplatten verbindet. Dieser blaue Querstrich ist eine Art Funken, welcher zwischen den Kathoden übergeht, und deutet auf einen Contactfehler im Schliessungskreise. Er erscheint bei hohen Verdünnungen als grüner Querstrich im Fluorescenzbilde auf der Glaswand.

Die Herren E. Wiedemann u. G. C. Schmidt geben an, sie hätten zwei blaue Kathodenhüllen, welche sie als *dritte* Goldstein'sche Schichten bezeichnen, zum Zusammenfliessen gebracht. Dann ist es freilich nicht anders zu erwarten, als dass die so entstandene helle Fläche gegen Verschiebungen des Schleifcontactes unempfindlich ist. Das *blaue Kathodenlicht*, welches die empfindliche Interferenzfläche bildet, ist nämlich nicht mit der dritten, sondern mit der *zweiten* Kathodenschicht Goldstein's, d. h. mit den Kathodenstrahlen verwandt. Die dritte Schicht Goldstein's ist nichts anderes als das *negative Ende der Entladung*, sie zeigt keine geradlinige Fortpflanzung, wirft keine Schatten, erregt keine Fluorescenz, zeigt nach Goldstein (Wied. Ann. **51**. p. 633. 1894) keine Deflexion; kein Wunder, dass sie auch keine Anzeichen von Interferenz giebt.

Complex von Kathodenstrahlen sehr verschiedener Art[1]) ist, welche die Interferenzfläche erzeugen.

Gegenwärtig kenne ich den Einfluss, welchen die geringsten Aenderungen im Aussehen der Kathodenstrahlen und des blauen Kathodenlichtes auf sein Verhalten haben, besser und habe bei sorgfältiger Variation der Versuchsbedingungen diese *einseitige Verschiebung der Interferenzfläche* thatsächlich erhalten.

Bei Verschiebung des Schleifcontactes S aus der Mitte der Schlinge verschiebt sich die Interferenzfläche aus der mittleren Lage nach seitwärts, wobei sie nur wenig breiter (ca. 1 mm breit) wird. Die Grösse und Richtung ihrer Verschiebung ent-

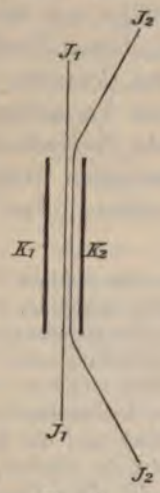


Fig. 2.

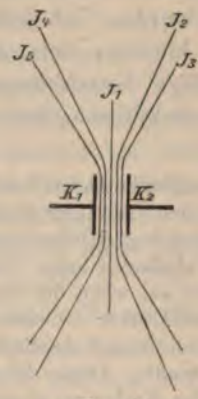


Fig. 3.

spricht der Grösse und Richtung der Verschiebung des Schleifcontactes.[2])

Hierbei schlagen sich die Ränder der Interferenzfläche nach aussen über die nähere Kathodenplatte zurück. In Fig. 2 zeigt $J_1 J_1$ die Gestalt der unverschobenen, $J_2 J_2$ die Gestalt der verschobenen Interferenzfläche.[3])

1) Z. B. verschiedener Wellenlänge.

2) *Zusatz bei der Correctur:* Versorgt man K_1 und K_2 mit *entgegengesetzten* Schwingungen, so erhält man eine prachtvolle *dunkle* verschiebbare Interferenzfläche.

3) Hr. Tollenaar hat *fünf* helle coexistente Flächen (J_1 bis J_5, Fig. 3) zwischen den Kathodenplatten erhalten. Da aber wahrscheinlich

Das Anlegen von Capacitäten an die Drahtschlinge hat ebenfalls entsprechende Wirkungen auf die Interferenzfläche.

Ich werde demnächst dieses Experiment zur Grundlage einer eingehenden Untersuchung machen.

II.

Die Herren E. Wiedemann und G. C. Schmidt sind der Ansicht, dass weder eine Interferenz, noch eine electrostatische Ablenkbarkeit der Kathodenstrahlen existirt, sondern dass diese Erscheinungen sich auf die Goldstein'sche *Deflexion* der Kathodenstrahlen zurückführen lassen. Eine derartige Erklärung meiner Versuche halte ich nicht für möglich, wohl aber den umgekehrten Erklärungsversuch.

Ich bin der Meinung, dass die von Goldstein angenommene specifische *deflectorische Wirkung* der Kathoden auf den Kathodenstrahl, welche eine electrische Fernwirkung neuer Natur sein soll, nicht existirt, und dass sich die von Goldstein entdeckten Erscheinungen theils auf die Interferenz, theils auf die electrostatische Ablenkbarkeit der Kathodenstrahlen zurückführen lassen.

Goldstein hat seine Versuche mit den starken, sehr gestreckten Kathodenstrahlen angestellt, welche auftreten, wenn man einen activen Funken vorschaltet. Diese Strahlen verhalten sich wesentlich anders als die sehr zur Krummlinigkeit geneigten schwachen Kathodenstrahlen, welche ich untersucht habe. Wenn auch das Verhalten letzterer Strahlen eine, wie ich glaube, grössere theoretische Wichtigkeit hat, so waren die starken Strahlen doch von jeher deshalb für den Experimentator interessant, weil sich ihre Eigenschaften mehr denen der bekannten Strahlen (Licht und Schall) nähern und deshalb verständlicher sind. In welcher Weise interferiren nun diese starken Strahlen?

---

die Stiele der Kathoden mit den Kathodenplatten nur durch eine Nietung verbunden waren, erhielt er, wie man auf den von ihm mitgetheilten Photographien deutlich sieht, den *blauen Querstrich* (vgl. die Anmerkung w. o.) und konnte er keine Empfindlichkeit der fünf Flächen gegen Verschiebung des Schleifcontactes constatiren. Hr. Tollenaar selbst deutet seine Photographien allerdings ganz anders.

Der Fluorescenzfleck, welchen die von complicirter gestalteten Kathoden ausgehenden starken Strahlen auf der Glaswand entwerfen, hat die mannichfaltigsten, aber immer sehr regelmässige Formen. Goldstein beschreibt viele davon. Er sieht in dem complicirten Querschnitte dieser Strahlenbündel nur die Zeichen, dass die Strahlen nicht auf der Kathode normale Gerade sind, sondern der Deflexion unterliegen.

Die mehr oder weniger flächenartig ausgebreiteten Gebiete, in welchen die Strahlung stärker ist und deren Schnitt mit der Glaswand die grünen Striche giebt, aus welchen sich das Fluorescenzbild zusammensetzt, bezeichnen nicht den Gang *einfacher Kathodenstrahlen*, sondern sind *Interferenzflächen*. Sie haben, soweit dies electrostatische Einflüsse auf den Gang der einfachen Strahlen zulassen, symmetrische Lage gegen die entsprechenden Theile der Kathode, oft ganz dieselbe Lage wie die Interferenzflächen in dem blauen Kathodenlicht. Besonders auffallend ist es, dass die grünen Striche, in welchen diese Flächen die Glaswand schneiden, häufig *doppelt* oder an den Enden *gegabelt* sind.

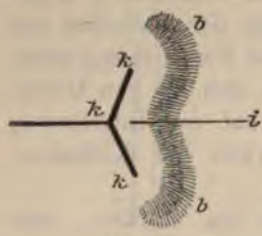


Fig. 4.

Die *einfachen* Interferenzflächen, welche durch schwache Kathodenstrahlen gebildet werden, *spalten* sich, wenn man die Strahlen verstärkt.

Am einfachsten zeigt sich dies an einer Kathode, welche aus zwei unter einem einspringenden stumpfen Winkel zusammenstossenden Platten gebildet wird.[1]) *k k* (Fig. 4) stellt die Projection derselben dar. Bei 0,2 mm Druck sieht man die einfache Interferenzfläche *i* in dem blauen Kathodenlicht *b b*.

Bei 0,005 mm Druck sieht man, wenn man keinen Funken vorschaltet, sodass die Strahlen recht schwach sind, die Erscheinung Fig. 5. Die Strahlen entwerfen einen grossen, gleichmässig mattgrünen Fluorescenzfleck *G* an der Glaswand. In dem bläulichen Licht, welches ihren Weg bezeichnet, unterscheidet man die einfache Interferenzfläche *i*.

1) Crookes hat ähnliche Strahlungsformen beschrieben, aber unrichtig gedeutet (vgl. G. Wiedemann, Galvanismus 4a. p. 424).

Schaltet man nun einen activen Funken vor oder verbindet man die Kathode mit dem negativen Pol einer grossen Funkenstrecke, lässt jedoch die Anode ganz isolirt, so erhält man eine hellgrüne Fluorescenz von folgender Form. Längs des Schnittes der durch die etwas gekrümmten Linien kg_1 und kg_2 (Fig. 6) gelegten, auf der Zeichnungsebene senkrechten Cylinder mit der Glaswand leuchtet diese in zwei ca. 3 mm breiten Streifen. Viel schwächer fluorescirt sie in dem Winkel zwischen diesen Streifen, noch schwächer fluorescirt sie ausserhalb.

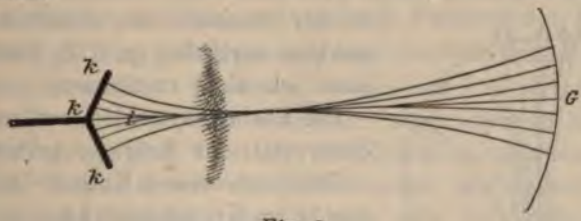


Fig. 5.

Ausserdem sieht man einen in der Zeichnungsebene liegenden hellen grünen Streifen, welcher die bereits erwähnten zwei

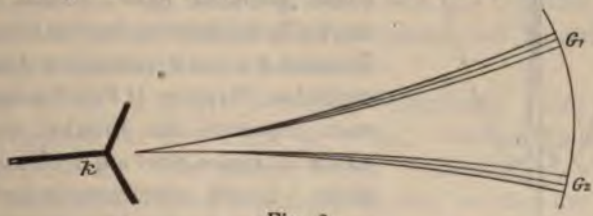


Fig. 6.

Streifen in den Punkten $g_1 g_2$ senkrecht schneidet und sich ausserhalb gabelt. Die Fluorescenzfiguren, welche ausserdem aber in mehr als 90° Abstand von der Symmetrieebene auftreten, sollen hier nicht beschrieben werden.

Aehnlichen Ausfall haben alle Versuche mit Kathoden, welche die Form eines Cylinders mit verschieden gestalteter Leitlinie haben.

Es scheint mir wichtig, diese Gabelung der Interferenzfläche *starker* Kathodenstrahlen hervorzuheben, *weil sie mit der von* E. Mach[1]) *nachgewiesenen Gabelung der Interferenz-*

1) E. Mach, Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wiss. zu Wien 72—80. 1875—1879.

flächen von Schallwellen grosser Amplitude in Beziehung gebracht werden kann.

III.

Von grossem Interesse ist die Beobachtung der Herren E. Wiedemann und G. C. Schmidt, dass die Ansatzstelle der Kathodenstrahlen auf der Kathode bei der electrostatischen Ablenkung der Strahlen verschoben wird. Ihrer Angabe jedoch, dass bei dieser Ablenkung der Strahlen nur ihr Ansatzpunkt sich verschiebe, die Kathodenstrahlen selbst aber nicht abgelenkt wurden (l. c. p. 515, Zeile 20), sondern geradlinig in der Normale des neuen Ansatzpunktes verlaufen (p. 517, Zeile 17), kann ich nicht zustimmen.

Fig. 7.

Die Kathodenstrahlen werden durch electrostatische Kräfte *gekrümmt.*

Bei einer *concaven* Kathode (*k*, Fig. 7) von 10 cm Krümmungsradius und eingenietetem Stiel von 2 mm Durchmesser, mit welcher ich meine früheren Versuche gemacht habe, bilden mittelstarke Kathodenstrahlen ein bläuliches Büschel $k\,n$ von geradliniger Axe. Die seitlichen Strahlen ($k\,b$) krümmen sich nach auswärts, das Büschel sitzt mit einem schmalen Stiel auf der Kathodenmitte. Durch electrostatische Wirkungen wird der Strahl vorübergehend *gebogen.* Er nimmt hierbei die Form $k_1\,a_1$ an. Der Ansatzpunkt k verschiebt sich um $k\,k_1 = 3$ mm auf der Kathode. Der Fluorescenzfleck n verschiebt sich *im selben Sinne* um den zehnfachen Betrag $n\,a_1 = 30$ mm. Die Strahlen verlaufen also nach der Ablenkung keineswegs in der Normale $k_1\,n_1$ des neuen Ansatzpunktes k_1, sondern weichen in ihrem ganzen Verlaufe aus derselben ab, und zwar im Sinne einer Anziehung bez. Abstossung durch einen negativ bez. positiv geladenen Körper, in welchem Sinne auch der Ansatzpunkt der Strahlen verschoben wird.

Uebrigens kann ich mittheilen, dass nicht nur diese Verschiebung des Ansatzpunktes in guter Uebereinstimmung mit

meiner Theorie[1]) steht, sondern auch die Ablenkung des Fluorescenzfleckes, deren paradoxen Sinn ich in meiner I. Mittheilung unerklärt lassen musste, durch folgende Betrachtung verständlich wird.

Da die Ansatzstelle der Kathodenstrahlen *nicht* ein (durch andere als electrostatische Ursachen) bestimmter Punkt der Kathode (z. B. der Eintrittspunkt des Zuleitungsdrahtes) ist, sondern durch electrostatische Kräfte verschoben werden kann, muss man fragen, *durch welche electrostatischen Merkmale* sich die neue Ansatzstelle auszeichnet, sodass von ihr aus die Strahlung stärker ist, als von den anderen Punkten der Kathode.

Ich habe nun a. O.[2]) gezeigt, dass die Fortpflanzung reiner Longitudinalstrahlen in einem allgemeinen electrostatischen Felde nur in den *Linien maximaler und minimaler electrostatischer Kraft* möglich ist. Da die Kraftschwingungen an der Kathode, welche durch die zufliessenden electrischen Drahtwellen bewirkt werden, eine nahezu rein longitudinale Anregung bieten, so werden die von der Kathode ausgesendeten Strahlen die Linien maximaler und minimaler Kraftintensität bevorzugen. Es wird nicht überflüssig sein, die Ursache, warum die Strahlen meiner Theorie diese Maximal- und Minimallinien bevorzugen, anschaulicher darzustellen.

Es sei sei $\varphi_1(x, y, z) = 0$ die Wellenfläche eines Longitudinalstrahles zur Zeit t und $\varphi_1 + d\varphi_1$ dieselbe Wellenfläche zur Zeit $t + dt$. Von diesen beiden Wellenflächen wird aus jeder Kraftlinie ein Stück herausgeschnitten, welches der totalen Kraft $(X_0\, Y_0\, Z_0)$ an dieser Stelle proportional ist.[3]) Die Wellenfläche verschiebt sich also *parallel zu sich selbst* nur in den Linien maximaler und minimaler Kraft. In allen anderen Theilen des Feldes ändert die Wellenfläche während ihrer Fortpflanzung fortwährend den Winkel, welchen sie mit der electrostatischen Kraft einschliesst.

---

1) G. Jaumann, Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. zu Wien **104.** p. 747. Juli 1895; Wied. Ann. **57.** p. 147. 1896.

2) G. Jaumann, Compt. rend. **122.** p. 518.

3) Vgl. Gleichung (2) l. c. p. 516.

$$k = X_0 \frac{\partial \varphi_1}{\partial x} + Y_0 \frac{\partial \varphi_1}{\partial y} + Z_0 \frac{\partial \varphi_1}{\partial z}.$$

Nun sind *rein longitudinale* Strahlen nach meiner Theorie nur in zwei Fällen möglich: 1. Es ist keine ablenkende magnetische Kraft vorhanden und die Wellenfläche steht auf der electrostatischen Kraft immer senkrecht, und 2. es ist eine magnetische Kraft vorhanden und die Wellenfläche schliesst mit der electrostatischen Kraft einen gewissen, von der Grösse der magnetischen Kraft abhängenden Winkel ein.[1])

In allen anderen Fällen muss der Strahl ausser der Longitudinalcomponente noch Transversalcomponenten haben, und zwar eine electrische Transversalschwingung, welche die gleiche Projection auf die Wellenfläche hat wie die electrostatische Kraftlinie und eine magnetische Transversalschwingung, welche auf der Ebene der beiden electrischen Schwingungscomponenten und der electrostatischen Kraft senkrecht steht. Die Grösse dieser Transversalcomponenten bestimmt sich 1. durch den *Winkel*, welchen die Wellenfläche mit der electrostatischen Kraft einschliesst, und 2. durch die Grösse und Richtung der ablenkenden magnetischen Kraft. Diese Abhängigkeit lässt sich leicht[2]) in allgemein gültige Formeln bringen.

Es ist also im allgemeinen unmöglich, dass sich eine Welle fortpflanzt, ohne während des Fortschreitens fortwährend ihre Transversalcomponenten zu verändern, denn im allgemeinen ändert sich auf ihrem Wege fortwährend der *Winkel*, welchen ihre Wellenfläche mit der electrostatischen Kraft einschliesst. Von allen Punkten der Kathode gehen nahezu rein longitudinale Strahlen aus, aber dieselben müssen im allgemeinen während ihres Fortschreitens immer mehr ihren longitudinalen Charakter einbüssen und auf Kosten ihrer Longitudinalcomponente Transversalcomponenten annehmen.

Ausgenommen sind hiervon nur gewisse Linien des Feldes, in welchen die Strahlung ihren longitudinalen Charakter bewahrt. Es sind dies 1. bei Abwesenheit einer ablenkenden magnetischen Kraft die Linien maximaler und minimaler Kraftintensität, denn längs dieser bewahren die Wellenflächen ihre Neigung gegen die electrostatische Kraft, und 2. bei Vorhandensein einer ablenkenden magnetischen Kraft nicht diese, sondern andere Linien des Feldes, längs welcher die Wellenflächen die

1) Wied. Ann. 57. p. 175. 1896.
2) Wied. Ann. 57. p. 171. Zeile 10 u. 11. 1896.

den magnetischen Kräften entsprechenden Neigungen gegen die electrostatische Kraft haben.

Diese unter 1., bez. 2. bezeichneten Linien bilden die Axe des zur Beobachtung gelangenden Kathodenstrahles. In diesen Linien und in deren nächster Umgebung pflanzt sich eine wohldefinirte longitudinale Strahlung fort. Ausserhalb dieser Röhren ist die Strahlung je weiter von der Kathode, desto weniger longitudinal, und ich glaube sogar, dass aus meiner Theorie folgt, dass die Strahlung ausserhalb dieser Röhren diffus ist.

Die Kathodenstrahlen folgen also nach meiner Theorie 1. den *Linien maximaler und minimaler electrostatischer Kraft*, wenn keine ablenkende magnetische Kraft vorhanden ist, sie werden aber 2. durch eine magnetische Kraft aus diesen Linien *abgelenkt*. Von dem Sinne und der Grösse dieser Ablenkung giebt die Theorie befriedigende Rechenschaft. Ich hoffe, dass die hier vorgebrachte neue Art der Ableitung der Strahlrichtung aus der Theorie nun auch die Zustimmung des Hrn. H. Poincaré finden wird.

Wenden wir uns zu der *electrostatischen Ablenkung* der Kathodenstrahlen. In welcher Weise werden die Maximal-, bez. Minimallinien durch eine hinzugefügte electrostatische Kraft abgelenkt?

Es soll nur eine kleine Verschiebung dieser Linien betrachtet werden. Das Coordinatensystem werde so in einen Punkt dieser Linien gelegt, dass die + Richtung der Y-Axe in die +Richtung der maximalen, bez. minimalen Kraft fällt, die +X-Axe falle in die +Richtung der hinzugefügten ablenkenden electrostatischen Kraft Ξ. Die Potentialniveaufläche berührt die yz-Ebene im Nullpunkt und habe dort den *Krümmungsradius* ϱ. Bezeichne E die totale electrostatische Kraft mit den Componenten X, Y, Z und E_0 ihren Maximal-, bez. Minimalwerth im Nullpunkte.

Dann wird in der Nähe des Nullpunktes und für $y = 0$, $z = 0$ gelten:

$$X = \Xi + \frac{E_0}{\varrho} x$$

$$Y = E_0 + n x^2$$

$$Z = 0.$$

Für den Coefficienten n erhält man durch zweimalige Differentiation von $E^2 = X^2 + Y^2$ den Werth:

$$n = \frac{\eta_0}{4\,E_0} - \frac{E_0}{2\,\varrho^2}.$$

Hierin bedeutet η_0 den Werth von $\partial^2 E^2/\partial x^2$ im Nullpunkte. η_0 soll die *Schärfe des Maximums, bez. Minimums* genannt werden.

Die Verschiebung x_1 der Maximal-, bez. Minimallinie aus dem Nullpunkte ergiebt sich aus der Gleichung

$$\left(\frac{\partial E^2}{\partial x}\right)_{x = x_1} = 0$$

zu

$$x_1 = -\,\Xi \cdot \frac{2\,E_0}{\varrho\,\eta_0}. \tag{1}$$

Die Ablenkung x_1 der Maximal-, bez. Minimallinie, welcher die Kathodenstrahlen folgen, ist also, falls die ablenkende Kraft Ξ klein ist:

1. Dieser ablenkenden Kraft proportional.

2. Desto grösser, je weniger scharf das Maximum, bez. Minimum ist (je kleiner η_0 ist). Maximallinien (für welche η_0 negativ ist) werden cet. par. in entgegengesetzter Richtung abgelenkt wie Minimallinien (für welche η_0 positiv ist).

3. Ist die Grösse der Ablenkung dem Krümmungsradius ϱ der Potentialniveauflächen verkehrt proportional. Die Maximallinien werden in einem Felde, in welchem die Krümmungsradien der Potentialniveauflächen in die Richtung der negativen Kraft fallen, wie dies in der Nähe einer concaven Kathode der Fall ist, von einem seitlich genäherten positiv bez. negativ geladenen Körper abgestossen bez. angezogen. *Thatsächlich wird die Ansatzstelle der Kathodenstrahlen in diesem Sinne abgelenkt.*

In grösserer Entfernung von der Kathode, wo die Krümmungsradien der Potentialniveauflächen schon der Kathode zugewendet sind, wird die Maximallinie, welcher die Strahlen folgen, nach Gl. (1) von einem seitlich genäherten positiven bez. negativen Körper angezogen bez. abgestossen. *Und thatsächlich wird der Fluorescenzfleck der von einer stark concaven Kathode* (2 cm Krümmungsradius) *ausgehenden Strahlen in entgegengesetzter* Richtung *abgelenkt, als die Ansatzstelle der Strahlen.*

Dies haben auch die Herren E. Wiedemann und G. C. Schmidt beobachtet, nur kann ich auch hier ihrer Angabe, dass der Strahl in der Normale seines neuen Ansatzpunktes verlaufe, nicht zustimmen. Er weicht weit von dieser Normale im Sinne einer Näherung an die Symmetrieaxe des Entladungsrohres ab.

In meiner I. Mittheilung[1]) habe ich auf die Schwierigkeit der Erklärung des paradoxen Sinnes der Ablenkung des *Fluorescenzfleckes* der Strahlen, welche von einer *schwach* concaven Kathode ausgehen, und welche ich auch hier weiter oben Fig. 7 beschrieben habe, hingewiesen. Diese Schwierigkeit dürfte nun überwunden sein.

Der Fluorescenzfleck wird in diesem Falle (Fig. 7) von einem +Körper abgestossen, von einem negativen Körper angezogen. Dies ist durch Gl. (1) erklärt, wenn man annehmen darf, dass die Potentialniveauflächen in dem Recipienten Fig. 7 auch noch in der Nähe des Fluorescenzfleckes gegen die Kathode hin convex sind. Und thatsächlich wäre das Gegentheil nicht wahrscheinlich, da die Glaswand in der Gegend des Fluorescenzfleckes kräftig *positiv* geladen ist.

Der Fluorescenzfleck wird ferner in diesem Falle zehnmal stärker abgelenkt als die Ansatzstelle der Strahlen. Dies ist durch Gl. (1) erklärt durch die geringere Schärfe η_0 des Maximums in grösserer Entfernung von der Kathode. Dass η_0 in grösserer Entfernung von der Kathode numerisch kleiner ist, ist schon durch electrostatische Gründe wahrscheinlich, und ferner stimmt damit überein, dass das Strahlenbüschel in grösserer Entfernung von der Kathode viel breiter ist als an der Ansatzstelle.

Es erklärt dieses Gesetz Gl. (1) der Ablenkung der Maximal- und Minimallinien mir nun den Sinn und die Grösse mancher electrostatischen Ablenkungen von Kathodenstrahlen, welche ich bei verschiedenen Formen der Kathode und der Glaswand beobachtet habe und welche mir früher paradox oder gesetzlos erschien, doch ist eine gründlichere Untersuchung dieser Sache noch nothwendig.

---

1) G. Jaumann, Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. zu Wien **105.** 1895; Wied. Ann. **59.** p. 263. 1896.

Endlich entspricht die Folgerung der Theorie, dass die Kathodenstrahlen die *Minimallinien* des Feldes ebenso sehr bevorzugen wie die Maximallinien, den Thatsachen. Es dürfte allen Beobachtern bekannt sein, dass das blaue Kathodenlicht die engsten, verstecktesten Winkel der Kathode, in welchen die electrostatische Kraft ein Minimum ist, bevorzugt, ja häufig dort zuerst auftritt. Das Gleiche gilt von den starken Kathodenstrahlen. Dieselben entspringen mit Vorliebe der Symmetrieaxe eines sehr engen einspringenden Winkels der Kathode oder der Axe eines röhrenförmigen Theiles der Kathode, vermeiden also keineswegs die Stellen minimaler Kraft an der Kathodenoberfläche.

IV.

Die Herren E. Wiedemann und G. C. Schmidt geben nicht zu, dass die von mir beschriebene *electrostatische Ablenkung* der Kathodenstrahlen[1]) eine *directe* Wirkung der Aenderung der ablenkenden electrostatischen Kraft auf die Kathodenstrahlen ist, sondern nehmen das Vorhandensein einer *Zwischenwirkung* an. Es soll zufolge der Aenderung der electrostatischen Kraft eine „Veränderung des Feldes" eintreten, welche entweder eine veränderte Lage der Eintrittsstelle des Stromes in die Kathode, bez. eine Verschiebung der positiven Lichtsäule oder aber die Ausbildung von secundären Kathoden bewirkt, welche deflectorisch auf die bereits vorhandenen Kathodenstrahlen einwirken.

Die Anordnung der beiden Experimente, welche sie beschreiben, ist von den Versuchsanordnungen, welche ich verwendet habe, nicht principiell verschieden. Das Gleiche gilt von dem Ausfall derselben, auch von dem des Experimentes 2 (l. c. p. 516, Zeile 1). Leider geben die beiden Herren keinen Fingerzeig, durch welche Schlüsse man aus ihren Experimenten etwas über das Vorhandensein einer Zwischenwirkung folgern könne.

Das blosse Vorhandensein einer Verschiebung der Ansatzstelle ist doch keineswegs ein Anzeichen des Vorhandenseins einer Zwischenwirkung, abgesehen davon, dass es, wie weiter

1) G. Jaumann, Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. zu Wien **105**. 1896; Wied. Ann. **59**. p. 252. 1896.

oben gezeigt wurde, aus der Theorie folgt. Hr. E. Wiedemann selbst hat ja die Verschiebung der Ansatzstelle der Kathodenstrahlen bei der *magnetischen* Ablenkung derselben constatirt, und niemand nimmt deshalb an, dass diese Verschiebung der Ansatzstelle ein Anzeichen ist, dass die Wirkung der ablenkenden magnetischen Kraft auf den Kathodenstrahl keine directe, sondern eine durch eine Zwischenwirkung vermittelte sei.

Hr. H. Poincaré[1]) bezeichnet die in meiner I. Mittheilung nachgewiesene *Selbststreckung* der Kathodenstrahlen als einen sonderbaren Mechanismus. Das Gesetz, nach welchem sich die Glaswand des durchstrahlten Recipienten ladet und welches die Ursache des *gestreckten Verlaufes* der Kathodenstrahlen und der *kurzen Dauer* der electrostatischen Ablenkungen ist, ist nicht ganz fremdartig. Die Selbststreckung der Kathodenstrahlen ist eine Erscheinung, welche mit der *Entladung* verwandt ist, wie ich dies schon a. O. hervorgehoben habe.[2])

Nähert man dem Recipienten einen geladenen Körper *A*, so werden die Kraftlinien im Vacuum abgelenkt. In kurzer Zeit jedoch haben die abgelenkten Kathodenstrahlen zu der schon vorhandenen Ladung der Glaswand eine solche *Vertheilung B freier Ladung* hinzugefügt, dass die Kraftlinien trotz der Nähe des Körpers *A* ihren früheren Verlauf wieder annehmen. Thatsächlich machen die Strahlen nur *während der Näherung* des Körpers *A* einen ca. 0,2 Sec. dauernden Ausschlag und verlaufen dann trotz der Nähe des Körpers *A* wie früher.

Dass die Vertheilung *B* freier Ladung auf der Glaswand wirklich vorhanden ist, erkennt man schon daraus, dass *während der Entfernung* des Körpers *A* die Strahlen den entgegengesetzten Ausschlag machen, aber hierbei die freie Ladung *B* vernichten und zufolge dessen binnen 0,2 Sec. wieder ihren normalen Verlauf annehmen.

Wie ist nun die freie Ladung *B* auf der Oberfläche der Glaswand vertheilt? Dies ist leicht zu beantworten. Sie muss die Wirkung des genäherten Körpers *A* auf das Innere des

1) H. Poincaré, L'éclairage électrique **9.** p. 291. 1896.
2) G. Jaumann, Wied. Ann. **59.** p. 266. 1896.

Recipienten gerade aufheben, sie ist also so vertheilt, *als wäre* das durchstrahlte Vacuum ein Leiter und *als wäre* sie an der Oberfläche dieses Leiters durch die Influenzwirkung des Körpers *A* hervorgerufen.

Auch das Verhalten der Strahlen gegen die *Anode*, welche bei meinen Versuchen nicht in das Vacuum, sondern in das den Recipienten umgebende Oel tauchte, hat ganz denselben Charakter, wenn auch hier die Ablenkung der Strahlen und die Ladung *B* der Glaswand eine dauernde, stationäre ist, da die Glaswand in halbleitender Verbindung mit der Anode steht.

Die ladende Kraft der Strahlung bewirkt einfach den *Ausgleich* aller durch einen ausserhalb des Vacuums befindlichen ablenkenden Körper innerhalb des Vacuums bewirkten Potentialdifferenzen. Die ladende Kraft der Strahlung, welche die Selbststreckung der Kathodenstrahlen bewirkt, ist also zweifellos verwandt mit den *entladenden* Wirkungen, welche Strahlen jeder Art ausüben. Das Ziel des Ausgleiches, der Gleichgewichtszustand, ist jedoch merkwürdigerweise hier nicht dadurch bestimmt, dass *alle* Potentialdifferenzen innerhalb des Vacuums aufgehoben sind, sondern dadurch, dass eine von der Kathode ausgehende Kraftlinie möglichst gestreckt verläuft. Die Kathodenstrahlen schaffen sich dasjenige electrostatische Feld selbst, in welchem sie am besten fortkommen. Während nämlich von der Kathode dauernd starke Kräfte ausgehen, vernichtet die Strahlung nicht nur die Kräfte, welche von ausserhalb des Vacuums befindlichen Körpern herrühren, sondern sie vernichtet auch die Kräfte einer *Anode*, welche in das Vacuum taucht, wie eine solche gewöhnlich vorhanden ist. Der geringe Einfluss einer solchen Anode auf den Verlauf der Strahlen bedarf vor allem der experimentellen Untersuchung.

Um die Kathodenstrahlen zu veranlassen, zur Anode hinzugehen, um also *Anodenstrahlen* herzustellen, muss man die Ladung der Glaswand modificiren. Es ist dies in sehr verschiedener Weise möglich, z. B. durch Bestrahlung der Glaswand mit verschiedenen Strahlenarten (Kathodenstrahlen, Licht, Röntgenstrahlen) oder durch Bedecken der Innenseite der Glaswand mit entsprechend geladenen Draht-

netzflächen. Meine Versuche in diesen Richtungen versprechen Erfolg.

Hier will ich nur ein äusserst einfaches Experiment beschreiben, welches diesen Zweck allerdings auf einem ganz speciellen Wege erreicht, welches aber doch sehr anschaulich zeigt, dass die Kathodenstrahlen den negativen electrischen Kraftlinien folgen.

Am schmalen Ende eines birnförmigen, auf 0,05 mm evacuirten Recipienten ist die *concave Anode A* (Fig. 8) eingesetzt, die obere Seite derselben ist mit einer dünnen Schicht einer fluorescirenden Substanz bestrichen.[1]) Diese Anode ist unter Zwischenschaltung der 5 mm langen Funkenstrecke *F* zur Erde abgeleitet. Die Kathode *K* ist ein Drahtstift, welcher an dem Ende eines längeren Zuleitungsrohres eingesetzt ist, welches bei *m* in ein Stativ gespannt werden kann. Die Kathode *K* sendet helle Kathodenstrahlen aus, die jedoch in dem Glasrohre nicht weit kommen. In dem oberen Theile *AG* des Recipienten jedoch sind, solange kein Funke bei *F* springt, keine nennenswerthen Potentialunterschiede möglich. Die ganze Glaswand und auch die Anode ladet sich ziemlich gleichmässig *negativ*. In dem Augenblicke aber, wo ein Funke bei *F* übergeht, wird die Anode *A* auf das Potential Null gebracht, während die *ganze* Glaswand über *A* noch negativ electrisch ist. Wenn also jetzt Kathodenstrahlen auftreten, und hierzu sind die Verhältnisse zufolge des lebhaften Funkenstromes bei *F* sehr günstig, so bleibt diesen Strahlen nichts anderes übrig, als von der Glaswand auszugehen, denn diese allein ist negativ. Thatsächlich gehen kräftige Kathoden-

Fig. 8.

1) Ich benutze hierzu ein Fett, welches Kiss in Budapest zum Einfetten der Schliffe liefert und welches unter dem Einflusse der Kathodenstrahlen hell saphirblau luminescirt.

strahlen von der ganzen Glaskuppe G aus. Dieselben gehen aber *nicht geradlinig in der Normale* ihres Ausgangspunktes auf der Glaswand fort, sondern sie bilden das in Fig. 8 dargestellte, aus *krummlinigen* Strahlen bestehende Büschel, welches mit einem *schmalen Stiel* auf der *Anode* endet. Diese Strahlen folgen also zweifellos den electrostatischen Kraftlinien des Feldes (genauer der Maximallinie).

Die Glaswand fluorescirt hierbei fast gar nicht. Hingegen fluorescirt die eingefettete Anode lebhaft saphirblau, namentlich in der Fläche von 5 mm Durchmesser, in welcher sie von dem stielförmigen Ende des Strahlenbüschels getroffen wird. Dieser Endpunkt der Kathodenstrahlen hat begreiflicherweise keine sehr bestimmte Lage auf der Anode, sondern zeigt eine zitternde Beweglichkeit, welche in charakteristischem Gegensatze steht zu der grossen Ruhe, welche der Ansatzpunkt von Kathodenstrahlen auf einer Kathode bewahrt.

Diese verkehrten Kathodenstrahlen oder Anodenstrahlen zeigen, da sie gleicher Natur wie die gewöhnlichen Kathodenstrahlen sind, auch die entsprechende magnetische Ablenkbarkeit, d. h. die umgekehrte wie Kathodenstrahlen, die von A als Kathode ausgehen würden. Hierbei wird die Ansatzstelle der Anodenstrahlen auf der Glaswand und ihre Endstelle auf der Anode in demselben Sinne abgelenkt.

Die Anodenstrahlen zeigen ferner die zu erwartende umgekehrte electrostatische Ablenkbarkeit.

Von Interesse ist auch die Abstossung, welche die Anodenstrahlen erfahren durch die dem Recipienten bis auf 2 cm genäherte Hand. Hierbei tritt ein weiteres Büschel von Kathodenstrahlen auf, welches denselben Ursprung auf der Glaswand hat wie die Anodenstrahlen, welches aber gegen die Hand hin verläuft.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, der Gesellschaft zur Förderung deutscher Wissenschaft, Kunst und Literatur in Böhmen auch hier für die Unterstützung meiner experimentellen Arbeiten meinen Dank auszusprechen.

Phys.-chem. Inst. d. deutschen Univ. Prag, 28. Juni 1897.

(Eingegangen 4. November 1897.)

6. *Ueber die electrostatischen Eigenschaften der Kathodenstrahlen; von P. Lenard.*

Unter den neueren Beobachtungen an Kathodenstrahlen erregte besonders die des Hrn. Perrin allgemeine Aufmerksamkeit, dass nämlich diese Strahlen Körpern, auf welche sie fallen, negative Ladung ertheilen.[1]) Diese Beobachtung geschah allerdings in einem Raume, der von electrisch leitendem Gase erfüllt war und es schien mir noch die Entscheidung zu erübrigen, ob die Strahlen selbst jene Ladung als etwas ihrer Natur nach von ihnen Unzertrennliches mit sich führten, oder ob die beobachtete Erscheinung vielmehr nur Eigenschaft des bestrahlten festen Körpers mit seiner gasförmigen Umgebung sei. Trifft die erste der beiden Möglichkeiten zu, so würden die Strahlen die ihnen eigene negative Ladung auch durch den leeren, von Materie befreiten Raum tragen, ein Verhalten, welches mir so aussergewöhnliche Schlüsse mit sich zu führen schien, dass ich zuerst glaubte, an dessen Möglichkeit zweifeln zu sollen. Jedenfalls dachte ich, sobald Gelegenheit sich böte, die Mühe nicht zu scheuen, welche die Herstellung des äussersten Vacuums und die Arbeit im abgeschlossenen Raume mit sich bringt, um jene Frage zu entscheiden. Es soll nun über die angestellten Versuche berichtet werden, welche zugleich auch beabsichtigten, das Verhalten der Strahlen im electrischen Felde zu prüfen. Das Resultat der Versuche war wirklich dieses: In jeder Hinsicht verhielten sich die Strahlen wie bewegte, negative Ladung führende, träge Massen. Dass dies auch ihr Verhalten im magnetischen Felde sei, ist seit langem bekannt. Stellt man nun dem gegenüber das andere Resultat, dass die Kathodenstrahlen Vorgänge im Aether seien, so erscheint der Schluss unvermeidlich, dass hier eine Anzeige vorliege für die Existenz besonderer, bisher unbe-

1) Perrin, Compt. rend. **121.** p. 1130. 1895.

merkt gebliebener Theile des Aethers, welche selbständig beweglich sind, welche Masse (Trägheit) besitzen und welche zugleich als Träger electrischer Ladungen auftreten. Als solche Massen, in Bewegung befindlich, erscheinen die Kathodenstrahlen.

Während der Ausführung der Versuche erschienen Veröffentlichungen über denselben Gegenstand von den Herren J. J. Thomson[1]) und W. Wien.[2]) Beide Forscher gelangen zu Resultaten und ziehen Schlüsse, welche den hier mitgetheilten gleichbedeutend sind; ihnen gebührt also die Priorität. Die gegenwärtige Mittheilung, welche ich in unbeeinflusster Form gebe, bietet in einigen Punkten eine Ergänzung der citirten Arbeiten, ich hoffe daher, man wird sie nicht völlig überflüssig finden.

1. Erzeugt wurden die Kathodenstrahlen in dem von mir schon früher beschriebenen Entladungsrohre; sie durchsetzen dann das luftdicht schliessende kreisförmige Aluminiumfenster von 0,003 mm Dicke und 1,7 mm Durchmesser, um dann in einen aufs äusserste evacuirten Raum zu treten, von welchem ein besonderer Theil auf -20^{0} C. abgekühlt war. Der Luftdruck in diesem Beobachtungsraume liess sich auf 10^{-8} Atmosphäre schätzen, der Quecksilberdampfdruck konnte nicht merklich höher als $2 . 10^{-8}$ Atmosphäre gewesen sein.

In diesem Beobachtungsraume passiren die Strahlen zuerst zwei zur Erde abgeleitete Diaphragmen, alsdann gelangen sie durch eine kleine Oeffnung in das Innere einer cylindrischen, ebenfalls zur Erde abgeleiteten geschlossenen Hülle, längs deren Axe sie verlaufen bis sie auf eine in der Hülle angebrachte isolirte, dicke Aluminiumplatte treffen. Diese auffangende Platte ist mit dem Exner'schen Electroskop oder dem Quadrantelectrometer zu verbinden. Der ganze Beobachtungsraum war bei den Versuchen mit einem allseitig geschlossenen grossen Metallgehäuse umgeben, von welchem ein Theil durch die Fensterwand und das Aluminiumfenster selbst gebildet war und aus welchem durch eine einzige Oeffnung das Rohr vom Beobachtungsraume zur Pumpe heraus-

1) J. J. Thomson, Phil. Mag. (5) **44.** p. 293. 1897.
2) W. Wien, Verhandl. der Phys. Gesellsch. zu Berlin **16.** p. 165. 1897.

führte. Das zur Erde abgeleitete Gehäuse schützte den Beobachtungsraum und die electrischen Apparate in demselben vor den electrischen Kräften der Entladung; dass der Schutz genügend war, entnehme ich aus dem Ausbleiben electrischer Anzeichen irgend welcher Art beim Ingangsetzen der Entladungen, wenn die Kathodenstrahlen durch einen am Entladungsrohre angebrachten Magneten vom Fenster abgehalten waren. Die Ausmessungen der einzelnen Theile des Apparates, welche sämmtlich aus Aluminium bestanden, waren die folgenden: Abstand des ersten bez. zweiten Diaphragmas vom Fenster 30 bez. 60 mm, Oeffnung der beiden Diaphragmen 4,5 mm; Abstand der durchbohrten Vorderwand der cylindrischen Hülle vom Fenster 8 cm, Länge der Hülle 13 cm, ihr Durchmesser etwa 3 cm, Weite der Oeffnung in ihrer Vorderwand 4,0 mm. Die auffangende Platte war nahezu elliptisch mit den Axen 17 und 7 mm, sie stand senkrecht auf dem Strahle in 103 mm Entfernung von der durchbohrten Vorderwand der Hülle, ihr Stiel war durch eine kleine Oeffnung seitlich aus der Hülle isolirt hinausgeführt.

Treten nun Kathodenstrahlen durch das Fenster in den Beobachtungsraum, so sammelt sich sofort electrische Ladung an der auffangenden Platte. Nie bleibt die Ladung aus, wenn die Platte bestrahlt wird, und stets erweist sie sich als negativ. Das Exner'sche Electroskop wird durch 42 strahlenerzeugende Entladungen (im Mittel) auf eine Divergenz von 4 sec = 65 Volt gebracht; das Quadrantelectrometer ergiebt einen Ausschlag von 214 sec = 1,31 Volt für 10 Entladungen. Die Strahlen führen also negative Electricität mit sich durch eine zur Erde geleitete metallische Wand hindurch und durch einen Raum, welcher sich in jeder Hinsicht als vollkommen nichtleitend erweist, im besonderen auch dann, wenn man versucht unter Zuhülfenahme starker Kräfte eine electrische Ladung durch ihn zu senden. Die Grösse der Ladung, welche die durch einen Schlag erzeugten Strahlen der Platte zuführten, ergiebt sich aus obiger Electrometerangabe und der zu $1{,}023 . 10^{-10}$ Farad ermittelten Capacität des Electrometers[1]) zu $0{,}134 . 10^{-10}$ Cou-

1) Gegenüber welcher die Capacitäten der an das Electrometer zu schaltenden Apparattheile als verschwindend klein gefunden waren.

lomb. Die Platte fing ihrer Grösse und Lage nach nur etwa den halben Querschnitt des in die Hülle dringenden Strahlenbündels auf, der Rest fiel auf die Rückwand der Hülle. Dementsprechend konnte an der Hülle eine Ladung von sehr nahezu derselben Grösse wie vorher an der Platte aufgefangen werden, wenn die Hülle eine kleine Strecke von ihrer eigenen, durchbohrten Vorderwand abgeschoben und getrennt mit dem Electrometer verbunden wurde, während Vorderwand und Platte zur Erde geleitet waren. Wurden die Hülle ohne Vorderwand und die Platte zugleich mit dem Electrometer verbunden, so ergab sich die Summe der beiden Electricitätsmengen, also nahezu das Doppelte der früher an der Platte allein aufgefangenen Menge. Die ganze Ladung, welche von einer Emission durch eine in 8 cm Entfernung vom Fenster befindliche Oeffnung von 0,13 cm^2 Fläche geführt wird, beträgt daher $0{,}27 \cdot 10^{-10}$ Coulomb.

Die Ladung ist nur in dem vom Strahle eingenommenen Raume zu finden. Wird ein Magnet an der zur Erde geleiteten und wieder mit ihrer Vorderwand verbundenen Hülle angebracht, sodass das Strahlenbündel nicht mehr auf die Platte, sondern ganz auf die Innenfläche der Hülle fällt, so bleibt die Ladung der Platte aus bis auf einen Rest, welchen man von der Hülle diffus gegen die Platte hin reflectirten Kathodenstrahlen zuschreiben darf; das Exner'sche Electroskop zeigt keine merkbaren Divergenzen, das Quadrantelectrometer eine Ablenkung von nur 18 sec nach der negativen Seite für 10 Schläge. Dass hier nicht eine Ladung von positivem Zeichen erschien, beseitigt den Einwand, dass möglicherweise der Strahl erst auf seinem Wege innerhalb des Beobachtungsraumes eine Trennung der Electricitäten bewirke in der Weise, dass negative Electricität am getroffenen Körper erschiene, die gleiche entgegengesetzte Ladung aber in irgend einer Weise an die Körper der Umgebung gehe. In der That habe ich positive Ladung an keinem der im Beobachtungsraume befindlichen Leiter nachweisen können. Im besonderen sammelte auch die Hülle, wie wir schon gesehen, nur negative Electricität und dies war in noch verstärktem Maasse dann der Fall, wenn der Magnet an ihr angebracht war. Die stärksten negativen Ladungen liessen sich an den dem Fenster nahestehenden Diaphragmen sammeln, eine einzige Bestrahlung

brachte hier die Blätter des Exner'schen Electroskopes dem Zerreissen nahe.

2. Zu den weiteren Versuchen befinden sich im Beobachtungsraume zwei rechteckige Condensatorplatten einander gegenübergestellt, sodass der Strahl, nachdem er erst drei zur Erde geleitete Diaphragmen passirt hat, symmetrisch zwischen den Platten hindurchgeht und zwar parallel deren längerer Kante. Die Platten sind 4,05 cm lang, 1,62 cm breit und stehen 2,35 cm voneinander ab; von den Diaphragmen sind die ersten beiden genau die früher benutzten, das dritte ist die nun für sich allein vorhandene Vorderwand der früheren cylindrischen Hülle in ihrer früheren Lage; die Mitte des Condensators steht um 5 cm von diesem dritten Diaphragma ab.

Zunächst überzeugen wir uns davon, dass der Condensator eine electrische Ladung, die ihm ertheilt wird, ohne merkbaren Verlust beibehält, auch dann, wenn die Strahlen ihn quer durchziehen und wenn er so stark geladen ist, dass die Potentialdifferenz zwischen seinen Platten einer Funkenlänge von mehreren Millimetern in Luft entspricht; auch ist es in keinem Falle möglich, eine electrische Entladung zwischen den Platten in Gang zu setzen. Der Beobachtungsraum ist also, wie in den vorhergehenden Versuchen, vollkommen isolirend und bleibt es auch wenn er durchstrahlt wird. Zu den eigentlichen Versuchen ist die eine Platte des Condensators mit dem zur Erde geleiteten Gehäuse verbunden, welches wie früher den ganzen Beobachtungsraum umgiebt, die andere Platte mit einer kleinen, im Gehäuse aufgestellten Influenzmaschine.

Wir achten nun auf den Verlauf der Strahlen im electrischen Felde des Condensators. Ist derselbe ungeladen, so zieht der Strahl geradlinig gegen das Ende des Beobachtungsraumes; bei geladenem Condensator krümmt er sich und zwar stets in solchem Sinne, dass seine hohle Seite der positiven Platte zugewandt ist; der grüne Phosphorescenzfleck, welcher das Ende des Strahles kennzeichnet, findet sich jetzt an der Seitenwand des Beobachtungsraumes in einiger Entfernung von der positiven Condensatorplatte. Er verharrt dort ruhig, solange die Ladung des Condensators nicht geändert

wird; er wandert näher an die positive Platte heran, wenn die Ladung verstärkt wird, er entfernt sich von ihr im entgegengesetzten Falle. Damit ist die electrostatische Ablenkbarkeit der Kathodenstrahlen erwiesen.

Quantitativ war das Verhalten das folgende. Es gehörte zur Potentialdifferenz P zwischen den Platten des Condensators die Entfernung m des Phosphorescenzfleckes von der Mitte des Condensators.

Pot.-Diff. P	El. Feld F	Lage des Fleckes m	$mF = v^2 \frac{\mu}{\varepsilon} \frac{s}{c}$
Volt	C.G.S.(magn.)	cm	$cm^{3/2} g^{1/2} sec^{-2}$
0	0	∞	
4800	$20{,}9 \cdot 10^{10}$	13,5	$282 \cdot 10^{10}$
8400	$36{,}5 \cdot 10^{10}$	8,8	$321 \cdot 10^{10}$
11400	$49{,}6 \cdot 10^{10}$	5,7	$283 \cdot 10^{10}$

Wir vergleichen diese Verhältnisse mit denen, welche die Electrodynamik für bewegte, geladene Massen angiebt. Führen Massen von der räumlichen Dichte μ eine electrische Ladung von der räumlichen Dichte ε und bewegen sie sich mit einer Geschwindigkeit v quer durch ein electrisches Feld von der Stärke F, so erleidet die Volumeneinheit der Massen eine Beschleunigung in der Richtung des Feldes von der Grösse $F\varepsilon/\mu$. Nach Durchlaufung der Strecke l in ursprünglicher Richtung haben sie also den seitlichen Weg s zurückgelegt von der Grösse

$$s = \frac{1}{v^2} \frac{\varepsilon}{\mu} \int_0^l d\lambda \int_0^\lambda F dl.$$

Da die Flecke an der Glaswand sehr in die Länge gezogen erschienen, war die Einstellung auf deren hellste Stelle etwas unsicher, sodass es mir zu genügen schien, für die Bildung des Integrales das Feld im Raume zwischen den Condensatorplatten als homogen anzunehmen und als verschwindend im Raume ausserhalb derselben. Es ist dann

$$s = \frac{1}{v^2} \frac{\varepsilon}{\mu} F c m,$$

wenn c die Länge des Condensators, in Richtung des Strahles gemessen, bedeutet. Der seitliche Weg s ist in den Versuchen gleich dem inneren Radius des Rohres, welcher den Beobachtungsraum begrenzt, gleich 1,64 cm. Die Grösse

$$m F = v^2 \frac{\mu}{\varepsilon} \frac{s}{c}$$

ist eine Constante für Massen von bestimmter Ladung und Geschwindigkeit und die an Kathodenstrahlen angestellten Versuche ergeben in der That diese Constanz, soweit die Genauigkeit der Versuche geht, wie es die Tabelle zeigt.

3. Ich habe dieselben Kathodenstrahlen auch im magnetischen Felde untersucht. Zur Erzeugung desselben war ober- und unterhalb des Strahles, dicht am Glasrohr, welches den Beobachtungsraum begrenzte, je eine stromführende Drahtrolle angebracht. Die gemeinsame Axe der Rollen schnitt den Kathodenstrahl unter rechtem Winkel. Der Phosphorescenzfleck, welcher jetzt wieder an der Seitenwand des Rohres erscheint, findet sich in der Enfernung m_1 von der Rollenmitte, wenn die Stromstärke J beträgt, wie folgt:

Stromstärke J	Magnetfeld H	Lage des Fleckes m_1	$H m_1 = v \frac{\mu}{\varepsilon} \frac{s}{c_1}$
Amp.	C. G. S.	cm	$cm^{1/2} g^{1/2} sec^{-1}$
0	0	∞	
1,04	20,4	15,0	306
2,07	40,6	7,1	288
3,08	60,4	5,1	308

Mit den gleichen Bezeichnungen wie früher ergiebt sich die seitliche Beschleunigung der Volumeneinheit electrischer Massen, welche senkrecht zu den Kraftlinien des Magnetfeldes H bewegt sind, gleich $v . H\varepsilon/\mu$; sie ist senkrecht gerichtet zur Bewegungsrichtung und zur Feldrichtung. Daraus folgt das

Eintreten einer seitlichen Verschiebung s nach Durchlaufung der Strecke l in ursprünglicher Richtung

$$s = \frac{1}{v}\frac{\varepsilon}{\mu}\int_0^l d\lambda \int_0^\lambda H\, dl.$$[1])

Wir nehmen das Feld längs des Strahles wieder als homogen an, und gleich dem centralen Felde auf der symmetrisch zur Rollenaxe gelegenen Strecke $c_1 = 6{,}4$ cm, ausserhalb dieser Strecke als Null, eine Annahme, die noch besonders gerechtfertigt werden soll. Es ist dann

$$s = \frac{1}{v}\frac{\varepsilon}{\mu} H c_1 m_1$$

und das Product

$$H m_1 = v \frac{\mu}{\varepsilon}\frac{s}{c_1}$$

ist wieder eine Constante. Auch hier findet sich diese für fortgeschleuderte Massen geforderte Constanz in der That an den Kathodenstrahlen mit der überhaupt erreichten Schärfe, wie es die Tabelle zeigt.

Die Ausmessung des centralen Magnetfeldes geschah mit Hülfe einer kleinen, sehr stark magnetisirten und mit Blei beschwerten, schwingenden Nadel. Dieselbe schwang bei einer Stromstärke von 1,04 Amp. in 1,101 sec; unter dem Einfluss der 0,20 (C. G. S.) betragenden horizontalen Erdkraft schwang sie in 11,1 sec, woraus das in der Tabelle angegebene Magnetfeld folgt. Die übrigen Felder sind proportional dem Strome berechnet. Zur Rechtfertigung der über die Vertheilung des Feldes gemachten Annahme bemerken wir zunächst, dass das Magnetfeld symmetrisch zur Rollenaxe angeordnet ist und dass es von dem Strahle ganz durchsetzt wird, soweit es überhaupt merklich ist, welches letztere am Orte des letzten Diaphragmas und des Phosphorescenzfleckes schon nicht mehr der Fall ist. Das in Betracht kommende Integral kann dann geschrieben werden $m_1 \int H\, dl$, letzteres Integral über den ganzen Weg des

1) Diese Rechnung gilt nur für kleine s; es war aber der cos arctg s/m_1, auf welchen es ankommt, selbst an den ungünstigsten Punkten der stärkstgekrümmten Bahn nur um 0,05 von 1 verschieden.

Strahles genommen. Den Werth dieses Integrales habe ich graphisch ermittelt, nachdem das Magnetfeld mit Hülfe der schwingenden Nadel von Stelle zu Stelle ausgemessen worden war; er ergab sich zu 130 (C. G. S.) bei der Stromstärke 1,04 Amp. Führt man nun die Rechnung unter der gemachten Annahme aus, welche in der That auch das abgerundete Ergebniss der Ausmessungen mit der Magnetnadel ist, so findet sich der Werth des Integrales $m_1 c_1 H = 131$ (C. G. S.), womit die gemachte Annahme gerechtfertigt ist.

4. Aus den in 2. und 3. gefundenen Werthen von mF und Hm_1 ist das Dichtenverhältniss ε/μ und die Geschwindigkeit v berechenbar, denn die Grössen s, c, c_1 sind bekannte Ausmessungen. Ich habe diese Berechnung und die zugehörigen Versuche ausgeführt für drei verschiedene Arten von Kathodenstrahlen mit den in der folgenden Tabelle enthaltenen Resultaten. Die Stärke des electrischen Feldes war dabei $F = 36{,}5 \cdot 10^{10}$ (C. G. S. magn.), die des magnetischen Feldes $H = 40{,}6$ (C. G. S.). Die zweite Zeile der Tabelle bezieht sich auf die bis hierher allein benutzte Strahlenart, welche in unserem Entladungsrohre entsteht, wenn die Potentialdifferenz zwischen seinen Electroden einer Schlagweite von 3,2 cm zwischen Kugeln in Luft entspricht.

Potentialdiff. im Entladungsrohre (Schlagweite)	Lage des Fleckes im electr. Feld m	Lage des Fleckes im magnet. Feld m_1	$\frac{\varepsilon}{\mu}$	v
cm	cm	cm	$cm^{1/2}\ g^{-1/2}$	cm sec^{-1}
2,8	7,8	6,6	$6{,}49 \cdot 10^6$	$0{,}67 \cdot 10^{10}$
3,2	8,8	7,1	$6{,}32 \cdot 10^6$	$0{,}70 \cdot 10^{10}$
3,6	11,8	8,2	$6{,}36 \cdot 10^6$	$0{,}81 \cdot 10^{10}$

Die ersten drei Columnen zeigen zunächst als directes Ergebniss des Versuches, dass die magnetisch stärker ablenkbaren Kathodenstrahlen — also die absorbirbareren und diffuser in Gasen verlaufenden Strahlen — auch electrisch stärker ablenkbar sind. Zweitens ergiebt sich unter Zuhülfenahme der Vorstellung, welche wir uns von der Natur der Strahlen gebildet hatten, das Resultat, dass die verschiedenen Strahlen-

arten sich merklich nur unterscheiden in Hinsicht der Geschwindigkeit v, während auf Unterschiede in der von der Masseneinheit geführten Electricitätsmenge aus den angestellten Versuchen nicht zu schliessen ist. Die Geschwindigkeit selbst variirt bei den drei Strahlenarten nicht viel um etwa ein Drittel der Lichtgeschwindigkeit, und dies also wäre die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Kathodenstrahlen, wenn unsere Vorstellung von denselben zutreffend ist und wenn es überhaupt erlaubt war, die Electrodynamik ruhender Körper zusammen mit dem Ergebniss des Rowland'schen Versuches auf Bewegungen von solcher Geschwindigkeit anzuwenden. Nur weitere Versuche können hierüber entscheiden. Bisherigen Erfahrungen widersprechen unsere Ergebnisse indessen nicht; die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Kathodenstrahlen ist von Hrn. Des Coudres jedenfalls grösser als 2.10^7 cm/sec gefunden worden[1]); das Ausbleiben electrostatischer wie electrodynamischer Wirkungen der Kathodenstrahlen in den Versuchen von Hertz[2]) ist durch die Kleinheit der in Bewegung gesetzten Electricitätsmengen erklärt.

5. Sind Kathodenstrahlen bewegte negative Electricität, so müssen sie dieselbe auch überall und jederzeit mit sich führen. Wird also etwa ein festes Dielectricum durchstrahlt, so muss es während dieser Zeit von negativer Electricität durchströmt werden. Ich habe dies an Condensatoren aus Schellack bestätigt gefunden. Auf eine 3 mm dicke, ebene Messingscheibe von 5 cm Durchmesser war eine planparallele Schellackschicht von 0,12 mm Dicke aufgetragen und über dieselbe dünne Aluminiumfolie gelegt, sodass kein Luftzwischenraum blieb. Dieser Condensator konnte von der Folienseite her bestrahlt werden und war dazu am Fenster eines Entladungsrohres aufgestellt. Damit jedoch das Leitungsvermögen der atmosphärischen Luft nicht störe, war es nöthig, den Condensator mit einem starkwandigen Metallgehäuse zu umgeben, das nur eine kreisförmige Oeffnung von 2 cm Durchmesser besass, an deren Rand von innen her der Condensator mit seiner Folienbelegung

1) Des Coudres, Verhandl. d. Physik. Gesellsch. zu Berlin **14.** p. 85. 1895.

2) Hertz, Ges. Schriften **1.** p. 242.

dicht und leitend anlag. Mit dem Gehäuse war zugleich die Folienbelegung zur Erde abgeleitet; die andere Belegung war mit einem im Gehäuse befindlichen Exner'schen Electroskop verbunden. Die Schellackschicht isolirte vollkommen gut. Wurde nun der Apparat bestrahlt, so war sein Verhalten dieses, dass eine dem Condensator mitgetheilte positive Ladung schnell entwich, dass dagegen eine negative Ladung stetig höher anwuchs, bis die Grenze erreicht war, bei welcher die Blätter des Electroskopes an ihr Gehäuse anschlagen. War der Condensator anfänglich ungeladen, so bringt die Bestrahlung von selber negative Electricität in ihm zum Vorschein, deren Spannung dann stetig weiter anwächst.

Heidelberg, Ende December 1897.

(Eingegangen 2. Januar 1898.)

7. *Ueber die Dämpfung electrischer Resonatoren; von S. Lagergren.*

(Auszug aus Bih. till. K. Svenska Vet.-Akad. Handl. Bd. 23. Afd. I. Nr. 4.)

I. Einleitung.

Wenn in einem Hertz'schen Leiter eine electrische Schwingung erregt wird, so sucht diese denselben Gesetzen zu folgen wie die Schwingungen eines akustischen Systemes, das aus seiner Gleichgewichtslage gebracht wird. Die Dämpfungsursachen sind im Grossen in beiden Fällen dieselben, und lassen sich, wenn wir uns der Präcision wegen auf Resonatoren im Sinne isolirter Systeme beschränken, in zwei ganz verschiedene Klassen zerlegen: 1. die Verwendung der Energie zur Ueberwindung der inneren Reibung bez. des electrischen Leitungswiderstandes; 2. die Abgabe von Energie durch Strahlung oder das Aussenden von Wellen in das umgebende Medium.

Hr. Tesla[1]) hat auf eine dritte Dämpfungsursache hingewiesen, welche doch nur den electrischen Schwingungen zukommen sollte. Seiner Ansicht nach sollte nämlich ein electrischer Resonator, der im Luftraume aufgestellt ist, stärker gedämpft sein als ein Resonator, welcher sich im Vacuum oder in einem nach Tesla's Ausdrucksweise „continuirlichen" Medium, z. B. Oel, befindet. Diese Frage wird später näher untersucht werden. Hier soll nur soviel gesagt werden, dass meine Versuche diese Hypothese nicht bestätigen, sodass wir bei der Beschreibung der Methode nur den oben erwähnten Dämpfungsursachen Aufmerksamkeit zu widmen brauchen.

Besitze ich also ein Mittel, um die Gesammtdämpfung des Resonators, durch das logarithmische Decrement δ gemessen, zu bestimmen, so lässt sich dieses δ in zwei Compo-

1) N. Tesla, The Electrician 1893, jan. 6.

nenten zerlegen: δ_j, Decrement durch Entwickelung Joule'scher Wärme, und δ_s, Decrement durch Strahlung, sodass

$$\delta = \delta_j + \delta_s .$$

Von diesen kann δ_j mit Hülfe der alten Electrodynamik für sämmtliche in der folgenden Untersuchung vorkommende Fälle berechnet werden, während δ_s nur in einem besonderen Falle theoretisch bestimmt werden kann.

Die erste Berechnung der Energiemenge, welche ein schwingendes electrisches System durch Aussenden von Wellen abgiebt, verdanken wir H. Hertz[1]), der im Jahre 1889 in seiner Abhandlung: „Die Kräfte electrischer Schwingungen", diesen Gegenstand behandelte. Seine Berechnung beschränkt sich jedoch auf den sehr speciellen Fall, dass die Schwingungen geradlinig sind. Die Untersuchung von Hertz ist später von Hrn. H. Poincaré[2]) und mit grösstem Erfolge von Hrn. M. Planck[3]) aufgenommen worden. Zu dem Resultate dieser Berechnungen will ich in einem folgenden Abschnitt zurückkommen.

Die vorliegende Untersuchung hat zum Zweck gehabt, die Dämpfung electrischer Schwingungen in möglichst weiten Grenzen zu untersuchen. Doch musste ich mich schon vom Anfang an auf „geschlossene" Resonatoren beschränken, weil die von mir verwendete electrometrische Methode sich nicht für das Studium geradliniger Resonatoren eignet.

II. Ueber die Bestimmung der Dämpfung electrischer Schwingungen durch Resonanzversuche.

Die einzige Methode, die wir bisher besitzen, um die Dämpfung eines Hertz'schen Resonators zu bestimmen, ist von Hrn. V. Bjerknes[4]) angegeben. Der Weg, welchen man dabei zu gehen hat, ist in Kürze folgender. Zwei Leiter, „Oscillator" und „Resonator" sind beinahe auf Resonanz ab-

1) H. Hertz, Ausbreitung der electrischen Kraft. p. 160.

2) H. Poincaré, Les oscillations electriques. p. 92.

3) M. Planck, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin **16.** 1895 und **10.** 1896; Wied. Ann. **57.** p. 1. 1896; **60.** p. 577. 1897.

4) V. Bjerknes, I u. II. Bihang till K. Svenska Vet.-Akad. Handlingar **20.** Afd. I, Nr. 4 u. 5; Wied. Ann. **55.** p. 121. 1895.

gestimmt. Ein vom Oscillator ausgehender Wellenzug trifft den Resonator und erregt in diesem eine Schwingung, deren Integraleffect durch den Ausschlag eines Electrometers gemessen wird. Diese Electrometerausschläge werden für verschiedene Wellenlängen des Oscillators bestimmt, und somit eine Curve gezeichnet, welche den Zusammenhang zwischen Wellenlänge und Electrometerausschlag angiebt. Aus dieser Curve wird das „mittlere logarithmische Decrement" ω berechnet.[1]) Ist also das logarithmische Decrement des Oscillators γ und dasjenige des Resonators δ, so ist einfach

$$\omega = \frac{\gamma + \delta}{2}.$$

Um die Decremente γ und δ zu trennen, kann man zwei Wege betreten. Entweder bedient man sich der „Widerstandsmethode, oder man bestimmt δ, wie ich es gethan habe, ausschliesslich durch Resonanzversuche, indem man zwei Versuche macht, einmal mit Kupferdraht, ein anderes Mal mit Eisendraht im Resonator. Sind Y und Y_1 dann die „Ordinaten bei Isochronismus", so ist

$$Y\omega\delta = Y_1\omega_1\delta_1,$$

welche Gleichung in Verbindung mit den folgenden

$$\gamma + \delta = 2\omega$$
$$\gamma + \delta_1 = 2\omega_1$$

für δ folgenden Werth giebt:

$$\delta = 2Y_1\omega_1 \cdot \frac{\omega_1 - \omega}{Y\omega - Y_1\omega_1}.$$

In der zweiten Abtheilung der oben citirten Abhandlung hat Bjerknes[2]) diese beiden Methoden bei einigen Versuchen geprüft. Es zeigte sich aber dabei, dass sämmtliche durch die Widerstandsmethode bestimmte Decremente viel kleiner als die mit Hülfe der anderen Methode berechneten waren. Man fragt sich darum, ob diese Abweichung in einem principiellen Fehler einer der Methoden zu suchen, oder ob sie nur zufälligen Ver-

1) V. Bjerknes, l. c. I. p. 37 ff.; Wied. Ann. **55.** p. 149. 1895.
2) V. Bjerknes, l. c. II. p. 35 ff.

suchsfehlern zuzuschreiben ist. Diese Frage habe ich auf experimentellem Wege entscheiden können. Durch zahlreiche Versuche habe ich mich nämlich überzeugt, dass eine solche regelmässige Abweichung nicht stattfindet, sondern dass die Abweichungen, welche vorkommen, nach beiden Seiten gehen und sehr gut als Versuchsfehler erklärt werden können. Die obige Formel zeigt nämlich, dass die Bestimmung von δ eine recht unsichere ist. Die eingehenden Factoren sind nämlich nicht weniger als vier, welche sämmtlich aus den Versuchen gegeben werden sollen, und von diesen sind ausserdem ω, ω_1 mit Hülfe der experimentell zu bestimmenden Wellenlängen des Oscillators berechnet. Die Fehlerquellen sind also sehr zahlreich, und ihr Einfluss wird um so grösser, als eine Unsicherheit im Zähler von einer entsprechenden Unsicherheit im Nenner unterstützt wird. Es reicht darum nicht aus nur eine Curve zur Bestimmung von ω zu verwenden. In der That habe ich bei meinen Versuchen immer zwei Kupfercurven und vier Eisencurven beobachtet, und zwar in der Ordnung, dass die Kupfercurven immer in die Mitte der Beobachtungsreihen fielen. Ausserdem wurden Y, Y_1 besonders bestimmt.

Da im Folgenden das ganze ursprüngliche Beobachtungsmaterial nicht mitgetheilt werden kann, soll zur Erläuterung der Methode eine Beobachtungsreihe hier mitgetheilt und berechnet werden. Diese Beobachtungen sind in Tab. I enthalten. λ bedeutet die halbe Wellenlänge des Oscillators in Centimeter, y, y_1 die Electrometerausschläge und ω, ω_1 die mittleren Decremente für Kupfer und Eisen.

Tabelle I.

λ	690	699,5	710	721,5	728	734	749,5	768	791	813	838,5	862	ω
y_1	2,3		4,2			7,6	8,5	7,6	5,6	4,1	3,0	2,3	0,1996
y_1	2,4		4,2			7,8	8,6	7,7	5,9	4,4	3,2	2,3	0,2046
y	17,7	28,0	58,0	108,9	121,3	111,5	59,2	29,6	18,9				0,0818
y	17,8	27,7	56,2	110,6	121,7	113,0	59,6	32,1	19,0				0,0805
y_1	2,7		5,0			8,5	9,5	8,4	6,3	4,6	3,3	2,5	0,1980
y_1	2,7		4,6			8,4	9,2	8,0	6,0	4,5	3,2	2,4	0,1999

Y war $= 118{,}5$ und $Y_1 = 8{,}03$, sodass δ wird

$$\delta = 0{,}0481.$$

Der Versuch wurde zwei Tage später mit einem anderen Electrometer wiederholt und ergab dann

$$\delta = 0{,}0450,$$

also im Mittel

$$\delta = 0{,}0465.$$

Stellen wir nun nach dieser Methode einige Versuche an, so zeigt sich folgendes. Stehen die beiden Leiter einander sehr nahe, so wird die Spannung im Resonator gross, Funken springen zur Electrometernadel über, die Messung ist unmöglich. Angenommen aber, dass keine Ladung der Electrometernadel stattfindet, so finden wir für δ einen gewissen Werth. Wir wollen einen Controllversuch anstellen, und nehmen den Abstand noch grösser. Die Controlle fällt sehr schlecht aus: der neue Werth ist viel kleiner als der vorige. Vermehren wir den Abstand noch mehr, so finden wir einen noch kleineren Werth für δ. So fand ich z. B. bei einer Versuchsreihe folgende zusammengehörige Werthe:

Tabelle II.

Abstand zwischen Oscillator und Resonator in cm	40	55	80	100
ω, Kupfer im Resonator	0,163	0,119	0,076	0,077
ω_1, Eisen im Resonator	0,306	0,241	0,198	0,195
δ, Kupfer im Resonator	0,073	0,054	0,041	0,039

Für grössere Abstände blieb δ unverändert und etwa gleich 0,040.

Wo ist die Erklärung dieser Abnahme zu suchen? In einem Fehler der Bjerknes'schen Theorie?

In der That hat Bjerknes für die Gültigkeit seiner Theorie einen gewissen Abstand zwischen den Leitern vorausgesetzt. Es soll nämlich dieser Abstand so gross sein, dass man nur einen Wellenzug zwischen Oscillator und Resonator anzunehmen braucht. Der Versuch, die obige Variation der Dämpfung aus der Annahme von mehreren solchen Wellenzügen zu erklären, bleibt indessen fruchtlos; denn die Discussion von der Grundgleichung für diesen Fall zeigt, dass eine solche Reflexion nur auf den „Intensitätsfactor" einen Einfluss ausüben kann.

Die Erklärung liegt indessen viel näher. Ich will nur auf die Thatsache hinweisen, dass wenn man um den Oscillator eine Drahtleitung legt, in welcher man durch Ueberbrückung stehende Wellen hervorruft, so zeigt die „Interferenzcurve" eine grössere Dämpfung, je näher die Leitung dem Oscillator ist. Dies rührt von der Absorption der Leitung her, und in derselben Weise wird auch jede metallische Capacität, die sich in der Nähe eines schwingenden electrischen Systems befindet, die Energieabgabe desselben vermehren. Hiermit ist ja auch die Erklärung der obigen Verhältnisse gegeben: der primäre und secundäre Leiter wirken absorbirend aufeinander. Um also die Eigendämpfung des Resonators zu erhalten, muss man alle störenden Metallmassen aus dem Beobachtungszimmer entfernen und demnach zusehen, dass der Abstand zwischen Oscillator und Resonator so gross ist, dass bei einer Vermehrung des Abstandes δ unverändert bleibt.[1])

III. Berechnung der Joule'schen Decremente und der Selbstinductionscoefficienten.

Hat man also nach der oben angegebenen Methode δ bestimmt, so besteht dieses δ, wie früher erwähnt, aus zwei Gliedern: δ_s, Decrement durch Strahlung, und δ_j, Decrement durch Entwickelung Joule'scher Wärme. Ist, wie in allen folgenden Versuchen, der Stromkreis des Resonators geschlossen, so lässt sich das Joule'sche Decrement aus der Thomson'schen Formel

$$\delta_j = \frac{R\tau}{2L}$$

berechnen, wo τ die Eigenperiode des Resonators, R der Widerstand und L der Selbstinductionscoefficient des Drahtes ist.

Die Grösse R berechnet man nach Lord Rayleigh[2]) zu

$$R = \sqrt{\frac{\pi r \mu l}{\tau}}.$$

Hier bedeutet r den Widerstand gegen constanten Strom, μ die magnetische Permeabilität, l die Länge der Schwingungen und

1) Ueber die Instrumente vgl. S. Lagergren, Bihang till K. Svenska Vet.-Akad. Handl. **23.** Afd. I, Nr. 4. Vgl. auch V. Bjerknes, Wied. Ann. **44.** p. 76.

2) Lord Rayleigh, Phil. Mag. **21.** p. 390.

π die gewöhnliche transcendente Zahl. Ist die Schwingungsdauer oder der Widerstand r gross, so fügt man nach Stefan[1]) an den obigen Werth für R noch den Correctionsfactor $r/4$, sodass der vollständige Ausdruck wird

$$R = \sqrt{\frac{\pi r \mu l}{\tau}} + \frac{r}{4}.$$

Es wird hiernach der Selbstinductionscoefficient L des Resonatordrahtes berechnet. Dieser Draht bildet in den folgenden Versuchen entweder einen Kreis oder ein Quadrat, und es werden also hier die Selbstinductionscoefficienten dieser Formen gegeben.

Unter Annahme, dass der Strom ganz oberflächlich ist, ergiebt sich nach Stefan[2]) für einen kreisförmigen Draht

$$L = 2l\left(\log \text{nat}\frac{l}{\varrho} - 1{,}758\right),$$

wo ϱ den Radius und l die Länge des cylindrischen Drahtes bedeutet.

Da aber bei den Hertz'schen Schwingungen immer ein, wenn auch kleines, Eindringen des Stromes in den Draht stattfindet, so wird der obige Werth um ein Correctionsglied zu klein, das man nach Rayleigh und Stefan gleich

$$\sqrt{\frac{r \mu l \tau}{4\pi}}$$

setzen kann. Der corrigirte Werth für L wird also

$$L = 2l\left(\log \text{nat}\frac{l}{\varrho} - 1{,}758\right) + \sqrt{\frac{r \mu l \tau}{4\pi}}.$$

Der Selbstinductionscoefficient des Quadrates kann folgendermaassen abgeleitet werden.

Im allgemeinen ist L durch die Formel von Neumann

$$L = \iint \frac{\cos \varepsilon}{r} ds\, ds'$$

gegeben, wo die Integration beide Male über dieselbe Leitung auszuführen ist. Anstatt diese Rechnung direct durchzuführen,

1) J. Stefan, Wied. Ann. **41.** p. 411. 1891.
2) J. Stefan, l. c. p. 405.

werde ich nach dem Vorbild des Hrn. Blondlot[1]) einen anderen Weg betreten, der indirect zu demselben Ziele führt.

Das Quadrat kann nämlich so betrachtet werden, als wäre es aus vier geraden Leitern AB, BC, CD, DA zusammengesetzt. Es sei der Selbstinductionscoefficient einer Seite p und der Coefficient der Induction zweier Seiten aufeinander q, so lässt sich der Gesammtcoefficient des Quadrates L in die Form

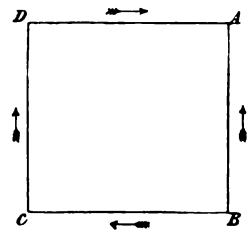


Fig. 1.

$$L = \Sigma p + \Sigma q$$

schreiben.

Das erste dieser Glieder lässt sich folgendermaassen berechnen. Für einen geraden Draht von der Länge a und Radius ϱ ist nämlich für oberflächliche Ströme

$$p = 2\,a \log \text{nat} \frac{2\,a}{e\,\varrho}$$

und also

$$\Sigma p = 2\,l \log \text{nat} \frac{l}{2\,e\,\varrho}\ ^{2}),$$

wenn l die Drahtlänge $= 4\,a$ ist.

Es soll nun die gegenseitige Induction der Drahtcomponenten berechnet werden. Hierbei kommt aber nur die Induction

---

1) R. Blondlot, Journal de Physique **10.** p. 549. 1891; Compt. rend. **113.** p. 628. Vgl. auch H. Poincaré, Les oscillations électriques, p. 66. In die Rechnungen der Herren Blondlot und Poincaré hat sich indessen ein wesentlicher Fehler eingeschlichen. Sie nehmen nämlich an, dass die Summe Σp (vgl. meine Berechnung) gleich dem Selbstinductionscoefficienten eines geraden Drahtes von der Gesammtlänge der Seiten sei. Macht man die folgende Rechnung dieser Betrachtungsweise gemäss, so erhält man für den Selbstinductionscoefficienten des Quadrates einen viel grösseren Werth als für denjenigen eines Kreises von derselben Drahtlänge, was unmöglich ist, wenn man bedenkt, dass das Flächenintegral des Kreises grösser ist als dasjenige des Quadrates. Durch eine glücklich gefundene Abkürzung von l ist indessen Hr. Blondlot dieses Fehlers ungeachtet zu einem im wesentlichen richtigen numerischen Werth für L gekommen.

2) Vgl. die vorige Anm. Nach Blondlot würde

$$\Sigma p = 2\,l \log \text{nat} \frac{2\,l}{e\,\varrho}.$$

der parallelen Seiten in Betracht; für zwei aufeinander senkrechte Seiten ist nämlich cos ε und somit der Inductionscoefficient immer Null.

Der Inductionscoefficient zweier geradliniger, paralleler Drähte von der Länge a und in dem Abstand b ist durch die folgende Formel gegeben

$$q = a \log \text{nat} \frac{\sqrt{a^2 + b^2} + a}{\sqrt{a^2 + b^2} - a} + 2a - 2\sqrt{a^2 + b^2}.$$

Im vorliegenden Falle ist $b = a$, wodurch der obige Ausdruck sehr einfach wird:

$$q = a \log \text{nat}(3 + 2\sqrt{2}) + 2a(1 - \sqrt{2})$$

oder

$$q = 0{,}934\, a.$$

Da aber die Stromrichtungen in den in Betracht kommenden Drähten einander entgegengesetzt sind, also cos $\varepsilon = -1$, so wird q negativ. Es wird also das zweite Glied

$$\Sigma q = -0{,}934\, l.$$

In Verbindung mit dem obigen Ausdruck für Σp giebt also diese Formel

$$L = 2l \log \text{nat} \frac{l}{2e\varrho} - 0{,}934\, l$$

oder endlich

$$L = 2l\left(\log \text{nat} \frac{l}{\varrho} - 2{,}160\right).$$ [1])

Die obige Berechnung von δ setzt voraus, dass die Temperatur des Drahtes beinahe gleich der der Umgebung ist. Es fragt sich nun aber, ob nicht bei diesen schnellen Schwingungen, wo die Stromschicht so äusserst dünn ist, eine sehr beträchtliche Erwärmung des Drahtes selbst stattfinden möge. Wäre dies der Fall, so wäre auch der Widerstand r und somit das Decrement δ_j zu klein, weil der Widerstand mit der Tempe-

1) Der Selbstinductionscoefficient des Quadrates ist vorher von Kirchhoff (Ges. Abh. p. 176), jedoch ohne Ableitung, gegeben. Nach seiner Formel ist $L = 2\,l(\log \text{nat}\,(l/\varrho) - 1{,}910)$. Die Abweichung dieses Werthes von dem obigen lässt sich dadurch erklären, dass Kirchhoff wahrscheinlich seine Berechnung unter der Annahme ausgeführt hat, dass die Vertheilung der Electricität im Drahte gleichförmig sei. Macht man diese Voraussetzung, so erhält man für die numerische Constante den Werth $2{,}160 - 0{,}250 = 1{,}910$, also identisch denselben Werth wie Kirchhoff.

ratur wächst. Eine eingehende Untersuchung dieser Frage wäre natürlich vom grössten Interesse; für unseren Zweck genügt es aber zuzusehen, ob die fragliche Erwärmung so gross wird, dass sie einen wesentlichen Einfluss auf den Werth von r ausübt, oder ob sie ohne Rücksicht gelassen werden kann. Schon der Umstand, dass die beiden Methoden für die Bestimmung von δ zu demselben Resultat führen, scheint für die Annahme zu sprechen, dass keine wesentliche Erhöhung der Temperatur des Drahtes stattfinde. Bei der einen Methode, der „Widerstandsmethode", wird nämlich δ mit Hülfe der Differenzen der Joule'schen Decremente berechnet. Ein Fehler in dieser Differenz sollte denn einen entsprechenden Fehler in der Bestimmung von δ hervorrufen, und so Anlass zu Abweichungen zwischen den Resultaten der beiden Methoden geben. Ein einfacheres und sichereres Kriterium ist folgender Umstand. Wenn ich den Oscillator und die Dimensionen des Resonators unverändert beibehalte, den Widerstand des Resonators aber verändere, so muss

$$\omega' - \omega = \tfrac{1}{2}(\delta_j' - \delta_j).$$

Angenommen aber, es finde eine Erhöhung der Temperatur statt, und es seien ω', δ' die Decremente eines Drahtes mit sehr kleinem Temperaturcoefficienten, während der Widerstand des zweiten Drahtes sehr schnell mit der Temperatur zunehmen soll, so muss die berechnete Differenz $1/2\,(\delta_j' - \delta_j)$ grösser sein als die beobachtete $\omega' - \omega$. Nun zeigen aber die Versuche, dass keine solche Abweichung zwischen den berechneten und beobachteten Differenzen stattfindet, sondern die obige Gleichung wird immer von der Erfahrung bestätigt. Zu Versuchen dieser Art eignen sich sehr gut Drähte aus Neusilber und Kupfer, weil der Temperaturcoefficient des ersten Metalles nur 9 Proc. von dem des zweiten beträgt.

Die obige Betrachtung kann natürlich nicht darauf Anspruch machen, völlig überzeugend zu sein, da manche Factoren, welche bei der Erwärmung der Drähte eine wichtige Rolle spielen, ganz vernachlässigt sind. Sie macht es jedoch wahrscheinlich, dass in einem Hertz'schen Resonator mit nicht zu dünnem Draht und bei kleinen Spannungen keine beträchtliche Erhöhung der Temperatur des Drahtes stattfindet.

IV. Ueber die Hypothese von Tesla.

Wie in der Einleitung bemerkt, hat Tesla die Ansicht ausgesprochen, dass ein Hertz'scher Resonator, welcher in der Luft oder in irgend einem anderen „discontinuirlichen" Medium aufgestellt ist, einen Theil seiner Energie direct an die nächsten Partikeln des umgebenden Mediums abgeben solle. Die Form, unter welcher diese Energieabgabe vor sich gehen sollte, denkt sich Tesla als eine Bildung von „electrischen Schallwellen oder Schallwellen electrisirter Luft". Es sollten also die Luftmolecüle, welche im Augenblick der Schwingung sich in der Nähe des Resonators befinden, entweder durch directe Berührung oder durch Induction eine gewisse Ladung erhalten, desto grösser, je grösser die augenblickliche Ladung der Resonatorpole und die Anzahl der Schwingungen in der Zeiteinheit sind. Im Anschluss zu einigen Versuchen mit Platindrähten in Crookes'schen Röhren[1]) hebt Tesla weiter hervor, dass der fragliche Energieverlust hauptsächlich in der Umgebung des Resonatordrahtes und nicht bei den Condensatorplatten stattfinde, und zwar soll die abgegebene Energie sehr schnell mit abnehmender Dicke des Drahtes wachsen.

Die Entscheidung dieser Frage ist natürlich von der grössten Wichtigkeit, da sonst der Versuch, die Strahlungsdecremente zu bestimmen, immer mit einer gewissen Unsicherheit und der Möglichkeit eines principiellen Fehlers behaftet sein würde. Ich habe darum einige Versuche angestellt, deren Princip ist, die Dämpfung eines Resonators zu untersuchen, wenn der Resonatordraht sich einmal in der Luft befindet, ein anderes Mal aber in einem „praktisch continuirlichen" Medium (ich habe zu diesem Zwecke Petroleum gebraucht) eingetaucht ist. Wenn die Anschauungen Tesla's richtig wären, würde ich also eine grössere Dämpfung finden, wenn der Draht des Resonators von Luft umgeben, als wenn er in Petroleum getaucht ist.

Der Verlauf des Versuches war folgender. Ich nahm einen Luftcondensator von 16 cm Durchmesser und der Capacität 16,0, verband die Scheiben mittels eines 200 cm langen

1) N. Tesla, Light and other high frequency Phenomena.

Kupferdrahtes und bestimmte das mittlere logarithmische Decrement ω. Demnach wurde der Draht in ein 2 cm weites und etwa 200 cm langes, kreisförmig gebogenes Glasrohr, das mit Petroleum gefüllt war, eingetaucht. Die Rohrenden wurden mittels zweier Korke, durch welche der Resonatordraht gezogen war, geschlossen. Es wurden weiter zwei „Resonanzcurven" beobachtet und die mittleren logarithmischen Decremente bestimmt, deren Mittelwerth ω' betrug. Endlich wurde noch ein Versuch in der Luft gemacht, und der Mittelwerth ω aus dem ersten und letzten Versuche genommen. Durch diese Anordnung entgeht man dem Einflusse, welchen eine vielleicht vorhandene stetige Aenderung der Leitfähigkeit der Funkenstrecke auf die Resultate ausüben könnte.

Es ist indessen dieser Methode noch eine Bemerkung beizufügen. Wenn nämlich der Resonatordraht in das Petroleum eingetaucht wird, so trifft das Maximum der Resonanzcurve nicht länger bei derselben Schwingungsdauer des Oscillators ein; die auf dem Oscillator abgelesene Wellenlänge wird um einen kleinen Betrag vergrössert. Die Aenderung ist aber so unwesentlich, dass dieselbe keinen merkbaren Fehler verursachen kann. Tab. III zeigt, dass die Abweichungen durchschnittlich nur 0,7 Proc. betragen. In der Tabelle bedeutet ϱ den Radius des Resonatordrahtes in Centimetern, λ die halbe Wellenlänge, wenn sich der Draht in der Luft, λ' wenn er sich in Oel befindet.

Tabelle III.

ϱ	0,005	0,02	0,03	0,04	0,06	0,10
λ	732,5	677,5	663,2	647,9	637,2	618,8
λ'	735,8	681,0	671,2	651,0	644,2	623,2
$100.\frac{\lambda'-\lambda}{\lambda}$	0,4	0,5	1,2	0,5	1,1	0,7

Die Resultate, welche ich bei den Versuchen über die Dämpfung in verschiedenen Medien erhielt, sind in Tab. IV enthalten. ϱ bedeutet wie vorher den Radius des Resonatordrahtes in Centimetern; ω, ω' sind die mittleren logarithmischen Decremente in Luft und Oel.

Tabelle IV.

ϱ	0,005	0,02	0,03	0,04	0,06	0,10
ω	0,108	0,079	0,075	0,077	0,086	0,076
ω'	0,108	0,080	0,076	0,077	0,085	0,075
$\omega' - \omega$	0,000	+0,001	+0,001	0,000	−0,001	−0,001

Die obige Tabelle zeigt eine fast vollkommene Uebereinstimmung zwischen den Decrementen in Luft und Oel. Die Abweichungen, welche vorkommen, gehen nach beiden Seiten, und sind übrigens so klein, dass sie völlig innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler fallen. Diese Versuche liefern also einen genügenden Beweis dafür, dass bei mässigen Spannungen *bei den Hertz'schen Schwingungen keine solche Dämpfung, wie die von Tesla angenommene, bei Drähten von 0,005 cm Radius und darüber stattfindet.* Dagegen lasse ich noch die Frage offen, ob nicht bei Wechselströmen von sehr hohen Spannungen eine derartige Energieabgabe möglich ist.

V. Ueber die Dämpfung durch Strahlung.

Es soll nun untersucht werden, in welcher Weise die Dämpfung durch Strahlung von der Beschaffenheit des Resonators abhängt. Während bei der Dämpfung durch Wärmeentwickelung die innere Constitution des Resonators, d. h. die physikalischen Eigenschaften des Materiales eine wichtige Rolle spielen, kommen bei der Dämpfung durch Strahlung nur solche Factoren in Betracht, welche von den geometrisch-physikalischen Constanten des Resonators und von der Natur des umgebenden Mediums abhängen. Die Aufgabe, die Strahlung zu studiren, lässt sich denn am geeignetsten so angreifen, dass man zuerst die Abhängigkeit der Strahlung von der Capacität des Resonators untersucht, und dann den Einfluss der Dimensionen und der Configuration des Resonatordrahtes studirt.

A. Abhängigkeit der Strahlung von der Capacität des Resonators.

Wie früher erwähnt, bestanden sämmtliche Resonatoren aus zwei kreisförmigen Messingscheiben, welche zusammen einen Luftcondensator bildeten, und durch einen Metalldraht verbunden waren. Die Capacität konnte auf zwei Wegen ver-

ändert werden: durch Aenderung des Abstandes der Scheiben oder durch Anwendung von Scheiben von verschiedenem Durchmesser. Beide Methoden wurden gebraucht. Der Abstand der Platten variirte zwischen 1,1 und 3,0 cm, der Durchmesser derselben zwischen 4 und 30 cm.

Um die Capacität des Resonators zu bestimmen, konnte ich mich nicht der Kirchhoff'schen Formel für die Capacität eines Luftcondensators bedienen, weil der Gültigkeitsbereich dieser Formel so beschränkt ist, dass sie nur die Capacität des grössten meiner Condensatoren mit genügender Annäherung giebt. Dagegen lieferte mir die Thomson'sche Formel für die Periode electrischer Schwingungen Mittel in die Hand, die Capacität zu bestimmen. Es ist nach dieser Formel

$$C = \frac{\tau^2}{4\pi^2 c^2 L},$$

wo C die Capacität, τ die Schwingungsdauer, L der Selbstinductionscoefficient und c die Lichtgeschwindigkeit $= 3 \cdot 10^{10}$ sind.

Hier kann L aus den Dimensionen des Resonatordrahtes berechnet werden, und $\tau = \lambda/c$, wo λ die Wellenlänge ist, wird durch die Versuche gegeben.

Die Versuchsresultate sind in den Tabellen V und VI enthalten. Es bedeutet l die Länge des Resonatordrahtes, ϱ den Radius des cylindrischen Drahtes, und r den Widerstand gegen constanten Strom. In der ersten Versuchsreihe war der Durchmesser der Condensatorplatten 16 cm, und in der letzten betrug der Abstand der Platten etwa 1,1 cm.

Tabelle V.

$l = 250$ cm; $\varrho = 0{,}03$ cm; $r = 0{,}142$ Ohm.

Abstand der Resonatorplatten in cm	1,1	1,6	2,0	3,0
Capacität des Resonators	19,1	15,0	12,9	10,1
Schwingungsdauer des Resonators in 10^{-9} sec	55,22	48,94	45,44	40,15
Gesammtdecrement δ	0,0366	0,0399	0,0464	0,0485
Joule'sches Decrement δ_j	0.0112	0,0106	0,0101	0,0094
Strahlungsdecrement δ_s	0,025	0,029	0,036	0,039

Tabelle VI.

$l = 320$ cm; $\varrho = 0{,}03$ cm; $r = 0{,}182$ Ohm.

Durchmesser der Resonatorplatten in cm	4	8	12	16	20	30
Capacität des Resonators	3,9	8,0	13,6	20,4	29,4	55,6
Schwingungsdauer des Resonators in 10^{-9} sec	28,9	41,12	53,58	65,72	78,90	108,52
Gesammtdecrement δ	0,1260	0,1030	0,0638	0,0527	0,0489	0,0334
Joule'sches Decrement δ_j	0,0078	0,0093	0,0106	0,0118	0,0128	0,0155
Strahlungsdecrement δ_s	0,118	0,094	0,053	0,041	0,036	0,018

Betrachten wir die in der letzten Horizontalreihe der beiden Tabellen befindlichen Zahlen, so fällt es sogleich in die Augen, dass *die Energieausstrahlung bei wachsender Capacität beständig abnimmt.* Um eine geringe Dämpfung zu erhalten ist es also vortheilhaft, grosse Capacitäten zu verwenden und nicht, wie bisher oft der Fall gewesen ist, die Capacitäten möglichst klein zu nehmen. [1])

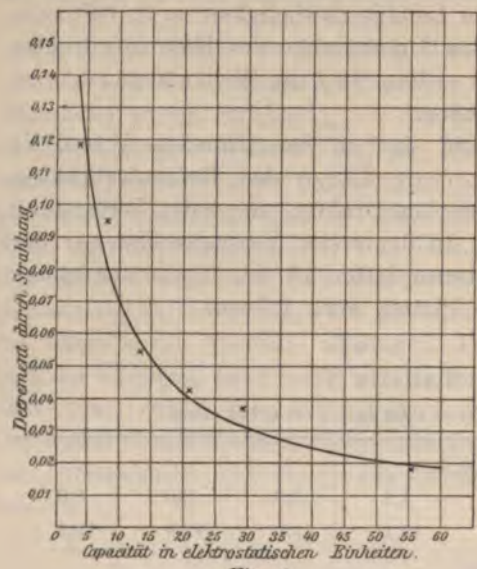


Fig. 2.

Um die Schnelligkeit der Abnahme der Strahlung mit wachsender Capacität anschaulicher zu machen und zugleich eine Vorstellung von der Genauigkeit der Versuche zu geben, habe ich die in

1) Vgl. z. B. Drude, Arch. des Sciences phys. et nat. (4) **3.** p. 5. 1897.

Tab. V enthaltenen Resultate in der beigefügten Fig. 2 graphisch dargestellt. Die in dieser Figur gezeichnete stetige Curve ist aus der Formel

$$\delta_s = 0{,}40\ C^{-\frac{1}{2}}$$

berechnet. Wie die Figur zeigt, repräsentirt diese Formel sehr gut den Zusammenhang zwischen Energieausstrahlung und Capacität in dem untersuchten Intervalle. Eine exacte theoretische Bedeutung ist natürlich diesem Ausdrucke nicht zuzuschreiben, aber er hat doch das Interesse, dass er ein ungefähres Bild von der Abhängigkeit der Strahlung von der Capacität giebt. Wenn die Capacität unendlich wird, soll $\delta_s = 0$, und wenn die Capacität gegen Null geht, soll δ_s unendlich werden, d. h. wenn die Capacität Null ist, kann keine oscillatorische Entladung stattfinden.

Es ist von besonderem Interesse diese Ergebnisse mit den von Hertz und Planck theoretisch untersuchten Verhältnissen bei geradlinigen Schwingungen zu vergleichen.

Für eine geradlinige Schwingung ist nach Planck das logarithmische Decrement

$$\sigma = k_1 \cdot \frac{C l^2}{\lambda^3},$$

wo λ durch die Formel[1])

$$\lambda = 2\pi\sqrt{p\,C}$$

gegeben ist. Wenn ich nur die Capacität als veränderlich annehme, kann also der obige Ausdruck in folgender Form geschrieben werden:

$$\sigma = k \cdot C^{-\frac{1}{2}},$$

eine Formel, welche der obigen, für geschlossene Resonatoren gefundenen, analog ist. Der einzige Unterschied liegt in der Grösse der Constanten, und zwar nimmt die Strahlung mit

1) Planck giebt für λ den Ausdruck

$$\lambda = 2\pi\sqrt{\frac{L}{K}},$$

wo L und K gewisse Constanten sind. Durch eine einfache Transformation erhält man aber die obige Formel, wo p der Selbstinductionscoefficient ist.

wachsender Capacität bei geradlinigen Resonatoren nicht so schnell ab wie bei den kreisförmigen. Für eine unendliche Capacität wird auch in diesem Falle $\sigma = 0$; wenn aber die Capacität gegen Null geht, wird σ auf analytischem Wege unbestimmbar, weil die Ausdrücke für λ und für die Energie des elektrischen Feldes am Anfang der Schwingung in der Nähe von $C = 0$ nicht mehr gültig sind. Durch Ueberlegung wird man indessen zu dem Schluss geführt, dass auch bei den geradlinigen Resonatoren die Dämpfung unendlich gross wird, wenn die Capacität unendlich klein wird.

Die Dämpfung der Strahlung nimmt also mit wachsender Capacität oder — wenn die Drahtlänge constant ist — mit wachsender Wellenlänge ab. Gerade entgegengesetzt ist das Verhältniss bei der Dämpfung durch Wärmeentwickelung. Ist nämlich nur die Capacität veränderlich, so wächst das Joule'sche Decrement mit der Wellenlänge, und etwa wie die Quadratwurzel derselben. Im allgemeinen ist die Strahlung entschieden die wichtigste Dämpfungsursache; wenn aber die Capacität sehr gross, und besonders wenn zugleich der Resonatordraht dünn ist, kann es vorkommen, dass das Joule'sche Decrement das überwiegende wird. Tab. V giebt von diesem Verhältnisse ein sehr anschauliches Bild. Freilich ist das Joule'sche Decrement hier stets kleiner als das Hertz'sche; es lässt sich aber voraussehen, dass die beiden Zahlenreihen bei $C = 80$ einander schneiden werden. Von diesem Punkte aus wird das Joule'sche Decrement immer grösser als das Hertz'sche bleiben, welches sich dem Werthe Null nähert. Wenn die Capacität sich dem Werthe Null nähert, so wird indessen das Joule'sche Decrement immer bestimmt, und nähert sich einem gewissen Grenzwerthe, der grösser als Null ist.

B. Abhängigkeit der Strahlung von den Dimensionen des Resonatordrahtes.

Im Vorhergehenden ist die Beziehung zwischen der Energieausstrahlung und der Capacität des Resonators behandelt worden. Es soll nun untersucht werden, ob und in welcher Weise die Dämpfung durch Strahlung von den Dimensionen des Resonatordrahtes abhängt. Ich habe in dieser

Hinsicht Drähte von 0,04—0,2 cm Dicke und von einer Länge zwischen 200 und 350 cm untersucht. Die untere Grenze des Drahtdurchmessers wurde von der zu kleinen Empfindlichkeit des Electrometers bedingt. Es wird nämlich bei sehr dünnen Eisendrähten der Widerstand und somit die Dämpfung so gross, dass man sehr empfindliche Instrumente braucht, um die Decremente mit genügender Genauigkeit bestimmen zu können. Anderseits aber verlangt die Theorie des benutzten Electrometers, dass die Ausschläge klein sein sollen, weil sonst die verschiedenen Ausschläge nicht miteinander vergleichbar sind. Ich konnte darum nicht meine Zuflucht zu einem empfindlicheren Electrometer nehmen, weil ich da zu grosse Ausschläge bei Resonatoren aus Kupferdraht erhalten hätte, sondern ich musste mich begnügen, Drähte von 0,04 bis zu 0,2 cm Durchmesser zu untersuchen. Dass der letzte Werth als obere Grenze gewählt ist, rührt von dem Ausdruck für δ her. Es werden nämlich bei grösserer Drahtdicke die Differenzen $\omega_1 - \omega$ und $Y\omega - Y_1\omega_1$ so klein, dass sie sich der Grenze der wahrscheinlichen Fehler nähern und somit jede Berechnung von δ werthlos machen. — Die gewählten Längen des Resonatordrahtes lassen sich aus denselben Gründen erklären. Die Länge 200 cm als Minimum ist nämlich theils bei dünnen Drähten von der zu kleinen Empfindlichkeit des Electrometers, theils bei dicken Drähten von der Kleinheit der Differenzen $\omega_1 - \omega$ und $Y\omega - Y_1\omega_1$ bedingt. Für grössere Längen als 350 cm würden theils die Dimensionen des Resonators zu unbequem zu handhaben, theils würden die Ausschläge mit Kupferdrähten im Resonator zu gross werden, wenn ich zugleich die stark gedämpften Eisencurven mit genügender Genauigkeit bestimmen wollte.

Der Kleinheit dieser Intervalle ungeachtet, bieten jedoch die Werthe von δ_s in derselben sehr bemerkenswerthe Veränderungen dar, wie die folgenden Tabellen zeigen. Es bedeutet wie vorher C die Capacität des Resonators in electrostatischem Maasse, ϱ den Radius des cylindrischen Resonatordrahtes in Centimetern, r_1 ist der Widerstand gegen constanten Strom in 100 cm des Resonatordrahtes.

Tabelle VII.

Kreisförmiger Resonator.

$C = 8{,}1$; $\varrho = 0{,}019$ cm; $r_1 = 0{,}139$ Ohm.

Länge des Resonatordrahtes in cm	200	250	275	300	350
Schwingungsdauer des Resonators in 10^{-9} sec	30,49	36,87	39,75	41,63	45,85
Gesammtdecrement δ	0,0723	0,0961	0,0784	0,0643	0,0398
Joule'sches Decrement δ_j	0,0126	0,0133	0,0137	0,0140	0,0147
Strahlungsdecrement δ_s	0,060	0,083	0,065	0,050	0,025

Tabelle VIII.

Kreisförmiger Resonator.

$C = 8{,}1$; $\varrho = 0{,}043$ cm; $r_1 = 0{,}0275$ Ohm.

Länge des Resonatordrahtes in cm	200	250	275	300	350
Schwingungsdauer des Resonators in 10^{-9} sec	29,89	35,26	37,68	39,98	44,71
Gesammtdecrement δ	0,0503	0,0653	0,0775	0,0619	0,0430
Joule'sches Decrement δ_j	0,0060	0,0064	0,0066	0,0068	0,0071
Strahlungsdecrement δ_s	0,044	0,059	0,071	0,055	0,036

Tabelle IX.

Kreisförmiger Resonator.

$C = 16{,}0$; $\varrho = 0{,}043$ cm; $r_1 = 0{,}0275$ Ohm.

Länge des Resonatordrahtes in cm	200	250	300
Schwingungsdauer d. Resonators in 10^{-9} sec	43,32	48,92	54,20
Gesammtdecrement δ	0,0297	0,0465	0,0421
Joule'sches Decrement δ_j	0,0073	0,0078	0,0082
Strahlungsdecrement δ_s	0,022	0,039	0,034

Tabelle X.

Quadratischer Resonator.

$C = 16{,}00$; $\varrho = 0{,}043$ cm; $r_1 = 0{,}0275$ Ohm.

Länge des Resonatordrahtes in cm	200	250	300
Schwingungsdauer d. Resonators in 10^{-9} sec	41,69	47,63	53,05
Gesammtdecrement δ	0,0270	0,0369	0,0237
Joule'sches Decrement δ_j	0,0076	0,0081	0,0085
Strahlungsdecrement δ_s	0,019	0,029	0,015

Tabelle XI.

Kreisförmiger Resonator.

$C = 16{,}0$; $\varrho = 0{,}102$ cm; $r_1 = 0{,}0049$ Ohm.

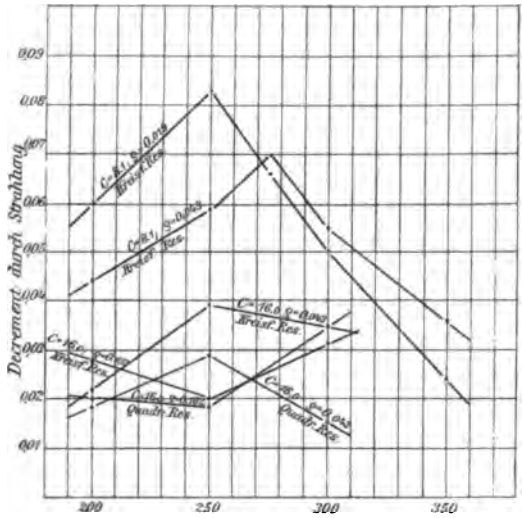
Länge des Resonatordrahtes in cm	200	250	300
Schwingungsdauer d. Resonators in 10^{-9} sec	40,49	46,07	52,00
Gesammtdecrement δ	0,0314	0,0237	0,0346
Joule'sches Decrement δ_j	0,0034	0,0035	0,0036
Strahlungsdecrement δ_s	0,028	0,020	0,031

Tabelle XII.

Quadratischer Resonator.

$C = 16{,}0$; $\varrho = 0{,}102$ cm; $r_1 = 0{,}0049$ Ohm.

Länge des Resonatordrahtes in cm	200	250	300
Schwingungsdauer d. Resonators in 10^{-9} sec	39,17	44,97	40,88
Gesammtdecrement δ	0,0232	0,0213	0,0378
Joule'sches Decrement δ_j	0,0036	0,0037	0,0038
Strahlungsdecrement δ_s	0,020	0,018	0,034



Länge des Resonatordrahtes in cm.

Fig. 3.

Der Anschaulichkeit wegen sind die Resultate in Fig. 3 graphisch zusammengestellt.

Diese Tabellen zeigen, dass die Dämpfung innerhalb der untersuchten Grenzen sehr bemerkenswerthen Veränderungen unterworfen ist. Besonders auffällig ist, dass keine der Tabellen eine beständige Zu- oder Abnahme von δ_s mit wachsender Drahtlänge zeigt, sondern *jede Reihe von δ_s enthält ein sehr ausgeprägtes Maximum oder Minimum in der Nähe von $l = 250$ cm.*

Die Thatsache, dass es nicht nur eine *maximale*, sondern auch bei dickeren Drähten eine *minimale* Dämpfung giebt, ist vielleicht am meisten bemerkenswerth, und man fragt sich unwillkürlich, ob nicht die Existenz entweder des Maximums oder des Minimums von der Anwesenheit systematischer Versuchsfehler oder von örtlichen Verhältnissen bedingt ist. Der einzige systematische Fehler, der möglicherweise zu einer solchen Erklärung Anlass geben könnte, wäre ein Fehler in derjenigen Curve, welche den Zusammenhang zwischen Wellenlänge und Abstand der Oscillatorplatten angiebt. Nun liegt aber eine Abweichung, wie die hier erforderliche, weit ausser den Versuchsfehlern in der Bestimmung der Wellenlängen, und ausserdem liegen ja, z. B. die Schwingungsdauern der Resonatoren in Tab. X und XI einander so nahe, dass zum grössten Theil dieselben Wellenlängen bei der Construction der Resonanzcurven verwendet wurden, und doch hat die eine Reihe ein sehr deutliches Minimum, die andere ein ebenso ausgeprägtes Maximum. Ebensowenig lassen sich die obigen Verhältnisse aus der Anwesenheit von Metallmassen oder Drahtleitungen erklären, denn, wie früher erwähnt, wurden bei den Resonanzversuchen alle solche aus dem Laboratorium entfernt.

Es steht also fest, dass sämmtliche untersuchte Resonatoren ein Maximum oder Minimum in der Nähe von $l = 250$ cm haben. Es soll nun untersucht werden, in welcher Weise diese kritischen Stellen von der Drahtdicke abhängen. Zuerst ist es auffällig, dass die Amplitude des Maximums mit wachsender Drahtdicke abnimmt, bis sie bei einem Durchmesser von etwa 0,13 cm Null und bei noch dickeren Drähten negativ wird, d. h. bei einer gewissen Drahtdicke, etwa 0,13 cm, geht das Maximum in ein Minimum über. Die Vergleichung der Tabellen XI und XII einerseits und IX und X anderseits scheint darauf zu deuten, dass das Minimum für $\varrho = 0{,}1$ bei einer kleineren Drahtlänge eintrifft als das Maximum für

$\varrho = 0{,}04$. Es geht weiter hervor, dass das Maximum oder Minimum der kreisförmigen Resonatoren bei etwas grösseren Werthen von l fallen, als die der quadratischen Leiter. Endlich soll es nur bemerkt werden, dass das Maximum für $\varrho = 0{,}02$ bei kleinerer Länge als dasjenige für $\varrho = 0{,}04$ fällt.

Es ist aber noch zu untersuchen, ob die Lage der Maxima oder Minima nur eine Function von der Länge und Dicke des Resonatordrahtes ist, oder ob sie auch von der Capacität und somit von der Schwingungsdauer abhängig ist. Die Beantwortung dieser Frage wird von den Tabellen VIII und IX gegeben. Diese beiden Tabellen zeigen nämlich, dass für $C = 16{,}0$ und $C = 8{,}1$ das Maximum bei derselben Drahtlänge, etwa $l = 270$ cm, fällt, und wir dürfen aus diesem Umstand den Schluss ziehen, dass *die Lage eines Maximums oder Minimums von der Capacität und somit von der Schwingungsdauer unabhängig ist.*

Einige weitere Schlüsse sind wohl aus den obigen Versuchen kaum zu ziehen, weil das untersuchte Intervall für eine eingehende Discussion zu klein ist. Es lässt sich also nicht entscheiden, wie sich die Dämpfung bei sehr grosser oder sehr kleiner Länge des Resonatordrahtes verhält, ob sie sich endlichen und von Null verschiedenen Grenzwerthen nähert oder ob sie wirklich gegen Null oder die Unendlichkeit geht; und zwar sollte in diesem Falle die Grenze Null werden, wenn ein Maximum vorhanden ist, und andererseits sollte sie unendlich werden, wenn die Dämpfung ein Minimum hat. Es scheint aber sehr unwahrscheinlich, dass eine Veränderung von dem Durchmesser des Resonatordrahtes auf die Grenzwerthe der Dämpfung einen solchen durchgreifenden Einfluss ausüben sollte. Es liegt da die erste Annahme viel näher, dass die Dämpfung sich in beiden Fällen endlichen und von Null verschiedenen Grenzwerthen nähert, obgleich auch dieser Hypothese eine theoretische Begründung fehlt. Die Möglichkeit ist überdies nicht ausgeschlossen, dass der Ausdruck für δ_g eine periodische Function von den Dimensionen des Resonatordrahtes sein kann, und zwar scheint die Thatsache, dass sowohl Maxima als Minima vorkommen, für eine solche Annahme zu sprechen. Die Frage, welche dieser Möglichkeiten der Wahrheit entspricht, lasse ich jedoch offen, da mit Hülfe der

obigen Versuche nichts mit Bestimmtheit gesagt werden kann, das zu ihrer Lösung beitragen könnte.

C. Abhängigkeit der Strahlung von der geometrischen Form des Resonators.

Es fragt sich endlich, ob und in welcher Weise die Energieausstrahlung von der geometrischen Form des Resonators abhängig ist, d. h. ob die eine oder andere Form für die Strahlung besonders günstig ist, sodass also der Uebergang von einer Form in eine andere Anlass zu einer vermehrten oder verminderten Energieausstrahlung giebt. Die Vergleichung der Dämpfung der „offenen" Resonatoren mit derjenigen der „geschlossenen" bietet dann das grösste Interesse dar. Leider sind bisher keine Messungen von der Strahlung geradliniger Resonatoren ausgeführt, aber die theoretischen Berechnungen Planck's, durch einen Versuch mit einem Oscillator von Bjerknes annäherungsweise verificirt, zeigen *eine Dämpfung (etwa 0,35), die unter übrigens vergleichbaren Verhältnissen viel grösser ist als diejenige der kreisförmigen Resonatoren,* für welche der grösste von mir gefundene Werth 0,083 betrug.

Die Vergleichung der kreisförmigen Leiter mit den quadratischen scheinen darauf zu deuten, dass die Dämpfung verschiedener Formen von geschlossenen Resonatoren denselben oder wenigstens analogen Gesetzen folgt, und dass weiter die Dämpfung kreisförmiger und quadratischer Resonatoren von derselben Grössenordnung ist; doch scheint es, als ob die kreisförmigen Resonatoren ein wenig stärker gedämpft wären als die quadratischen.

Endlich habe ich einige Versuche mit Resonatoren gemacht, deren Draht quadratförmig gebogen war, aber wo die untere horizontale Seite des Quadrates von einer Schraubenlinie ersetzt war. Die Seitenlänge jedes Quadrates betrug 50 cm, der Durchmesser des Drahtes 0,043 cm und der Widerstand gegen constanten Strom von 1 m des Drahtes 0,0275 Ohm. Die Capacität des Condensators war 8,1 electrostatische Einheiten. Die untersuchten Schraubenlinien waren drei mit einem Durchmesser der Schraube von 1,1 cm und bez. 25, 50 und 75 Windungen auf 50 cm. Die zugehörigen Drahtlängen waren 266, 359 und 450 cm. Für die Berechnung

der Selbstinductionscoefficienten habe ich mich der Thomson'schen Formel für die Periode electrischer Schwingungen bedient. Die Resultate sind in Tab. XIII enthalten.

Tabelle XIII.

Anzahl Windungen	25	50	75
Länge des Resonatordrahtes in cm	266	359	450
Schwingungsdauer des Resonators in 10^{-9} sec	30,41	36,00	40,97
Gesammtdecrement δ	0,0774	0,0708	0,0577
Joule'sches Decrement δ_j	0,0084	0,085	0,0090
Strahlungsdecrement δ_s	0,069	0,062	0,049

Es zeigt sich also, dass diese Decremente von derselben Grössenordnung wie die obigen die für geschlossene Resonatoren gefundenen sind, und weiter, dass die Strahlung bei etwa 30 Windungen ein Maximum erreicht. Es lässt sich also der Schluss ziehen, dass für geschlossene Resonatoren die Dämpfung durch Strahlung von derselben Grössenordnung ist, und dass das Vorhandensein von Spitzen oder Windungen in der Leitung keine andere Veränderung in der Dämpfung hervorruft, als diejenige, welche durch die Aenderung von der Länge der Schwingungen, von dem Selbstinductionscoefficienten und der Schwingungsdauer bedingt wird.

VI. Zusammenfassung der Resultate.

1. Es lässt sich die Dämpfung eines geschlossenen Hertz'schen Resonators mit Hülfe der von Bjerknes vorgeschlagenen electrometrischen Methode bestimmen. Doch muss man zusehen, dass der Abstand zwischen Oscillator und Resonator so gross ist, dass die Dämpfung sich constant hält, wenn der Abstand vergrössert wird.

2. Das so bestimmte Gesammtdecrement eines im Luftraume oder im Vacuum isolirten Resonators lässt sich als eine Summe von zwei Gliedern schreiben: Decrement durch Entwickelung Joule'scher Wärme und Decrement durch Strahlung. Keine Energieabgabe an die Molecüle der umgebenden Luft findet bei mässigen Spannungen statt.

3. Die Dämpfung durch Wärmeentwickelung lässt sich mit Hülfe der alten Electrodynamik berechnen. Von der Temperatur des Resonatordrahtes kann als wahrscheinlich hervorgehoben werden, dass bei kleinen Spannungen keine beträchtliche Erhöhung derselben stattfindet, sondern dass der Widerstand unter Voraussetzung von Zimmertemperatur berechnet werden darf.

4. Mit Rücksicht auf die Dämpfung durch Strahlung lassen sich die Hertz'schen Resonatoren in zwei Categorien zerlegen: „offene" (geradlinige) und „geschlossene" Leiter, deren Dämpfung sowohl ihren Gesetzen als ihrer Grösse gemäss ausgeprägte Verschiedenheiten darbietet. Am stärksten gedämpft sind die geradlinigen Resonatoren, welche auch den einfachsten Gesetzen zu folgen scheinen. Die Dämpfung aller Resonatoren nimmt mit wachsender Capacität ab. Mit Rücksicht auf die Abhängigkeit der Strahlung von der Länge des Resonatordrahtes scheinen dagegen die Verhältnisse viel verwickelter zu sein, und lassen sich mit Hülfe des obigen Beobachtungsmateriales nicht gesetzmässig präcisiren.

Stockholm, Högskola, Mai 1897.

(Eingegangen 2. December 1897.)

8. *Ueber die Untersuchung der Schwingungen eines Hertz'schen Oscillators durch das Abmessen interferirender Drahtwellen;* von *Alfred Ekström.*

1. Indem wir denselben Weg wie V. Bjerknes in seiner Abhandlung „Ueber den zeitlichen Verlauf von Schwingungen im primären Hertz'schen Leiter“ [1]) einschlagen, gehen wir von der Voraussetzung aus, dass die Schwingungen im Hertz'schen primären Leiter nach demselben Gesetze verlaufen wie diejenigen der Pendelschwingungen im widerstehenden Medium:

$$(1) \qquad A \cdot e^{-\frac{\gamma}{T} \cdot t} \sin\left(2\pi \frac{t}{T} + a\right).$$

Weiter setzen wir voraus, dass der Ausdruck der Wellenbewegung, die diese Schwingungen in einem unbegrenzten und widerstandslosen Leitungsdrahte hervorbringen, also geschrieben werden kann:

$$(2) \qquad A \cdot e^{-\frac{\gamma}{T} \cdot t + \frac{\gamma}{L} x} \sin\left[2\pi\left(\frac{t}{T} - \frac{x}{L} + b\right)\right],$$

wo L die Wellenlänge und x die von einem bestimmten Ausgangspunkte gemessene Drahtlänge ist.

Bjerknes gelangt in seiner Abhandlung zu folgendem Resultate, dass wenn die Wellen (2) eine einfache Reflexion erfahren und man in verschiedenen Abständen x von dem Reflexionspunkte electrometrische Messungen vornimmt und weiter x als Abscisse und den Electrometerausschlag als Ordinate ansetzt, man eine Curve erhält — die Interferenzencurve — deren Gleichung nach geeigneter Parallelverschiebung des Coordinatensystemes also geschrieben werden kann:

1) V. Bjerknes, Wied. Ann. **44.** p. 513. 1891.

$$J = H \cdot e^{-\frac{\gamma}{\lambda} \cdot x} \sin\left(2\pi \frac{x}{\lambda} + h\right), \tag{3}$$

wo

$$\lambda = \frac{L}{2}. \tag{4}$$

Die Interferenzencurve hat also eine Wellenlänge, die die Hälfte der Wellen (2) ist. Sieht man von diesem Unterschiede des Maassstabes als etwas Unwesentlichem ab, so kann das Resultat in folgendem einfachen Satze formulirt werden:

I. *Die Interferenzencurve am Ende eines sehr langen Drahtes kann als eine graphische Darstellung von der Form des Wellenzuges (2) betrachtet werden oder als eine graphische Darstellung von dem Verlaufe der Schwingungen (1) eines Hertz'schen Oscillators.*

2. Wenn man diese Untersuchungen vollführt und die Gleichung der Interferenzencurve nicht nur am Ende des Drahtes, sondern im ganzen Drahte finden will, entstehen lange Rechnungen, die man jedoch vollständig durchführen kann und die zu überraschend einfachen Resultaten führen. Ich will nur einige Sätze, die für die praktische Ausführung und quantitative Verwerthung von Versuchen dieser Art grosse Bedeutung haben, anführen. Für die Ausführung der Rechnungen verweise ich auf meine Inaugural-Dissertation.[1])

Im Folgenden bedeute l die Drahtlänge, x den Abstand des Messinstrumentes vom Anfange M des Drahtes, wo der Oscillator angebracht ist, y den Abstand vom Ende N, sodass $x + y = l$. Als Messinstrument kann ein Electrometer verwendet werden, oder die bekannten von verschiedenen Physikern benutzten bolometrischen oder thermoelectrischen Vorrichtungen. Dagegen haben unsere Formeln keine Gültigkeit für die Hertz'schen Funkenmessungen. Wie oben sei L die Länge der vom Oscillator ausgehenden Wellen, λ die Hälfte dieser Wellenlänge, γ das logarithmische Decrement. An beiden Drahtenden werden Reflexionen von derselben Natur voraus-

1) A. Ekström, Om teorien för elektriska svängningar i metalltrådar, framkallade genom en Hertz' oskillator. Stockholm Central-Tryckeriet. 1897.

gesetzt, bei beiden entweder mit oder ohne Phasenverlust. Die Amplitude der Wellen soll bei der Reflexion am Drahtanfange im Verhältniss $1:m$ vermindert werden, bei Reflexion am Drahtende im Verhältniss $1:n$. Die Verminderung der Amplitude durch Leitungswiderstand im Drahte dagegen wird vernachlässigt. Die Gleichung der Interferenzenkurve wollen wir im Folgenden immer in der möglichst einfachen Form, die man nach einer Parallelverschiebung des Coordinatensystemes erhält, schreiben. Die Ordinate der Interferenzencurve ist also ganz wie in (2) nicht der Ausschlag des Messinstrumentes selbst, sondern dieser Ausschlag ist um eine gewisse additive Constante vermindert.

3. Wir setzen zuerst voraus, dass die Drahtlänge l constant sei, x und y dagegen variabel. Das Messinstrument werde also längs des Drahtes verschoben, oder was dasselbe ist, der Draht werde an dem Messinstrumente vorbeigeschoben.

Die Gleichung der Interferenzencurve kann unter diesen Voraussetzungen also geschrieben werden:

$$(5)\quad J = H\left\{ e^{-\frac{\gamma}{\lambda}y} \sin\left(2\pi\frac{y}{\lambda}+h\right) + mn\, e^{-\frac{\gamma}{\lambda}x} \cdot \sin\left(2\pi\frac{x}{\lambda}+h\right)\right\},$$

wo h eine Constante ist, deren Werth in der Regel entweder sehr nahe an 0 oder $\pi/2$ liegt. Welcher Werth zu benutzen ist, hängt von der Natur der Reflexion und von der benutzten Messungsmethode ab.

Der Satz I kann durch folgenden allgemeinen Satz ersetzt werden:

II. *Die Curve, die das Wellensystem graphisch darstellt, zeichne man zuerst mit dem Drahtende N als Ausgangspunkt und darnach zeichne man dieselbe Curve mit verminderter Amplitude im Verhältniss $1:mn$, wobei man den Drahtanfang M als Ausgangspunkt nimmt. Wenn man die Ordinaten dieser beiden Curven addirt, erhält man die vollständige Interferenzencurve (5).*

4. Wenn dieDrahtlänge l so gross ist, dass

$$e^{-\frac{1}{2}\frac{\gamma}{\lambda}l}$$

verschwindend klein ist im Verhältniss zur Einheit, so haben die beiden Glieder in Formel (5) verschwindend kleine Wellen

in der Nähe vom Mittelpunkte des Drahtes und die Curve erhält ein Aussehen, das durch Fig. 1 angedeutet wird.

Bei dem Drahtende N giebt die Interferenzencurve eine graphische Darstellung von der Form der Oscillatorwellen in Uebereinstimmung mit dem Satze I; und gleichzeitig giebt die Curve am Anfange M des Drahtes ein gleiches graphisches Bild von den Wellen, nur mit einem im Verhältniss $1 : mn$ verminderten Maassstabe der Ordinaten.

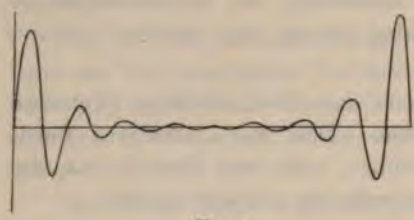


Fig. 1.

Wir können also den Satz I durch folgenden vervollständigen, der den Begriff *langen Draht* exact definirt.

III. *Satz I ist gültig, wenn die Drahtlänge l so gross ist, dass $e^{-(\gamma/2\lambda)\cdot l}$ verschwindend klein ist im Vergleich mit der Einheit.*

5. Eine unmittelbare Anwendung dieses Satzes ist die Bestimmung des geometrischen Mittels der Reflexionsconstanten m und n.

Bezeichnen wir durch J und J_1 die Ordinaten der Interferenzencurve in gleichem Abstand vom Drahtanfang und Drahtende bez., so wird

$$mn = \frac{J_1}{J} \tag{6}$$

oder wenn der Symmetrie zufolge

$$m = n$$

gesetzt werden kann:

$$m = \sqrt{\frac{J_1}{J}}. \tag{6'}$$

6. Wenn der Draht kürzer ist, sodass $e^{-(\gamma/2\lambda)\cdot l}$ nicht vernachlässigt werden kann, so verliert die Curve die einfache Eigenschaft eine unmittelbare graphische Darstellung der Oscillatorwellen zu geben. Erstens bemerken wir, dass die Maxima, bez. Minima, nicht äquidistant sind, den Fall ausgenommen, dass die Drahtlänge l eben eine ganze Anzahl von Wellenlängen λ enthält. Die Bestimmung der Wellenlänge des Oscillators muss darum bei Versuchen mit kurzem Drahte

mit grösster Vorsicht vorgenommen werden und die vollständige graphische Darstellung des Wellensystemes kann erst indirect erreicht werden, indem man die zwei einfachen Curven aufsucht, die zu einander addirt die experimentell gefundene Interferenzencurve giebt.

7. Die oben erwähnten Resultate sind nur gültig, wenn die Drahtlänge constant ist. In dieser Form führte Rubens[1]) die ersten Versuche dieser Art mit kurzer Drahtleitung aus, längs deren ganzen Länge eine Bolometervorrichtung verschoben werden konnte, und Bjerknes[2]) seine entsprechenden Versuche mit langen Drähten und electrometrischen Messungen nur in der Nähe des Drahtendes.

Fast bei sämmtlichen der zahlreichen Versuche in dieser Richtung, die später gemacht worden sind, hat man feststehende Messinstrumente in Verbindung mit einer verschiebbaren Brücke verwendet. Die Wellen pflanzen sich dann in einem Drahte von veränderlicher Länge fort.

Man hat

$$x = c = \text{const.}$$

und

$$y = l - c = \text{var.}$$

Der Einfachheit wegen setzen wir die Reflexionsverluste bei den Drahtenden unendlich klein, d. h. m und n sehr nahe 1.

Die Rechnung zeigt dann, dass die Curve, die herauskommt, sehr wesentlich von derjenigen bei constanter Drahtlänge verschieden ist. Man findet nämlich folgende Gleichung der Curve:

$$(7)\quad J = K \sum_{p=1}^{\infty} e^{-p\frac{\gamma}{\lambda}y - (p-1)\frac{c}{\lambda}} \sin\left[2p\pi\frac{y}{\lambda} + 2(p-1)\pi\frac{c}{\lambda} + k\right].$$

Hier ist k eine Grösse, die approximativ als constant betrachtet werden kann und deren Werth in der Regel entweder sehr nahe 0 oder $\pi/2$ liegt.

Wenn wir jedes Glied dieser Reihe durch eine Curve darstellen, so kann jede dieser Curven als eine graphische Darstellung der Schwingungen des primären Leiters betrachtet

1) Rubens, Wied. Ann. **42.** p. 154. 1891.
2) l. c.

werden, nur mit verschiedenem Maassstabe der Ordinaten und Abscissen.

Die Wellenlängen der successiven Curven nehmen in harmonischer Reihe ab, während die Amplituden der Wellen in geometrischer Reihe abnehmen, deren Quotient $e^{-c/\lambda}$ ist, und fangen diese Curven mit verschiedenen Phasen an, die vom Parameter c und von der jedenfalls approximativ constanten Grösse k abhängen.

Wenn die Ordinaten aller dieser Curven summirt werden, erhält man die Curve, die durch die Experimente gefunden wird.

Die also gefundene Curve hat Maxima und Minima, die bez. äquidistant in dem gegenseitigen Abstande λ liegen. Im Gegensatz zu der Curve (5) kann diese Curve also zur Bestimmung der Wellenlänge unmittelbar verwendet werden, während die vollständige Darstellung der Wellen des Oscillators erst bei einer eingehenderen Analyse der Curve gefunden werden kann.

Wir erhalten natürlich ein ganz ähnliches Resultat, wenn wir

$$y = c = \text{const.}$$

und

$$x = l - c = \text{var.}$$

setzen.

8. Um die Bedeutung unserer Resultate besser zu übersehen, betrachten wir zuerst den extremen Fall, dass der Abstand c zwischen dem Anfange des Drahtes und dem Messinstrumente so gross ist, dass die Grösse $e^{-\gamma/\lambda \cdot c}$ im Vergleich zur Einheit verschwindet. Die Reihe (7) wird dann auf das erste Glied reducirt:

$$J = K \cdot e^{-\frac{\gamma}{\lambda} y} \sin\left(2\pi \frac{y}{\lambda} + k\right) \tag{8}$$

und wir kommen zur Formel (3) zurück.

III. *Suchen wir die Interferenzencurve bei Versuchen mit einem Drahte von variabler Länge, so finden wir eine graphische Darstellung der Oscillatorwellen unter der Bedingung, dass der Abstand c zwischen dem Anfange des Drahtes und dem Messinstrumente so gross ist, dass* $e^{-(\gamma/\lambda)c}$ *im Vergleich mit der Einheit verschwindend ist.*

9. Wenn dagegen c kleiner als dieser Grenzwerth ist, so muss man mehrere Glieder der Reihe (7) mitnehmen, und die Interferenzencurve wird dann so zu sagen eine verfälschte Abbildung der Oscillatorwellen darstellen, die leicht fehlerhafte Schlussfolgerungen über die Natur der wirklichen Oscillatorwellen veranlassen kann.

Nimmt man nämlich an, dass die Oscillatorschwingungen nicht aus einfachen Pendelschwingungen (1), sondern aus zusammengesetzten Schwingungen mit Grundton und harmonischen Obertönen bestehen, so wird das entsprechende Wellensystem im extremen Falle, wo entweder c oder l gross ist, eine Interferenzencurve von der Form (7) geben, nur dass die Constanten der successiven Glieder von der Natur des Oscillators abhängen würden, anstatt von dem Parameter c. In ähnlicher Weise, wie man auf Grund der Versuche über Multipelresonanz hat schliessen wollen, dass der Oscillator Wellen von allen möglichen Längen aussende, konnte man hier nach harmonischer Analyse einer Interferenzencurve von der Form (7) zu dem Schlusse geführt werden, dass die Schwingungen in einem Hertz'schen Oscillator aus Grundton von harmonischen Obertönen begleitet bestehen.

Folgende Resultate müssen darum hervorgehoben werden:

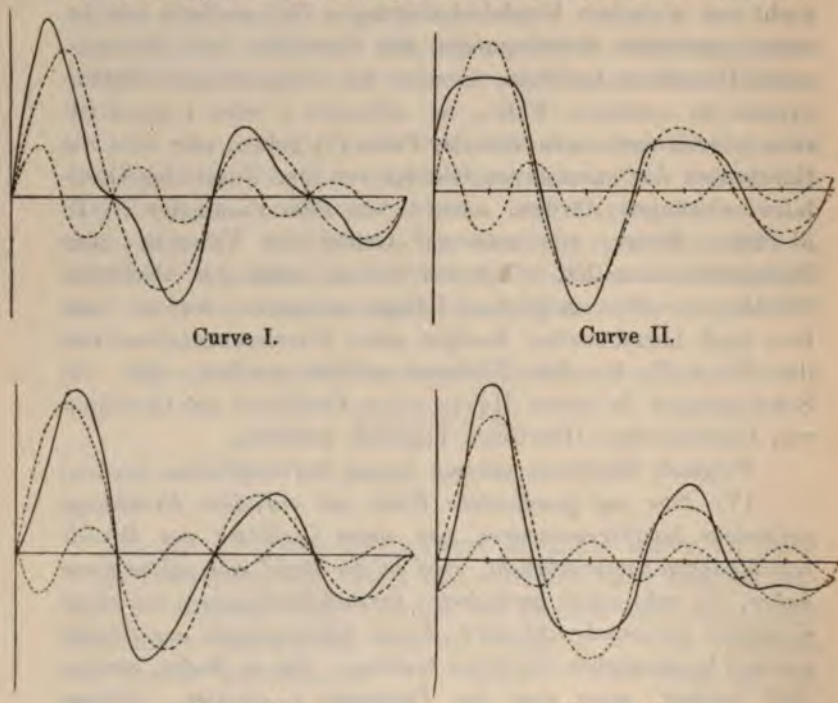
IV. *Eine auf gewöhnliche Weise mit variabler Drahtlänge gefundene Interferenzencurve, von einem Oscillator mit Pendelschwingungen hervorgebracht, wird in der Regel eine solche Form haben, die unter etwas veränderten Versuchsbedingungen von einem Oscillator hervorgebracht wird, dessen Schwingungen aus Grundton und harmonischen Obertönen bestehen. Um zu finden, welcher Fall vorliegt, muss man den Parameter c variiren. Solange Variationen von c Veränderungen der Form der Interferenzencurve hervorbringen, liegen scheinbare Obertöne vor, ohne dass man etwas Bestimmtes über objective vom Oscillator ausgehende Obertöne schliessen kann. Wenn die Interferenzencurve für grosse Werthe von c die Form (8) annimmt, kommen keine solchen Obertöne vor.*

Die Frage von Obertönen in einem Hertz'schen Oscillator ist durch Versuche, die P. Drude[1]) neulich angestellt

1) P. Drude, Arch. des sciences phys. et natur. **3.** Mai 1897.

hat, actuell geworden, Versuche, die jedoch nicht von Messung der Interferenzencurve abhängen. Indessen könnte es nach Analogie mit den hier oben erwähnten Resultaten sehr nahe liegen anzunehmen, dass die Schlussfolgerungen von Drude auch eine Täuschung wären.

Um jedem Missverständniss vorzubeugen, müssen wir noch hervorheben, dass die hier entwickelte Theorie nicht auf einer



Curve I. Curve II.

Curve III. Curve IV.

Fig. 2.

hinreichend allgemein-gültigen Grundlage ruht, um die Experimente von Drude zu umfassen. Wir haben hier immer vorausgesetzt, dass die Oscillatorschwingungen von Form (1) Wellen von Form (2) hervorbringen, während wir von den möglichen Eigenschwingungen des Drahtes und den damit zusammenhängenden Resonanzphänomen, die Drude beobachtet, und die nothwendigerweise in einem hinreichend kurzen Drahte auftreten müssen, gänzlich abgesehen haben. Es mag

wohl noch zu früh sein, sich auszusprechen, welche Resultate eine vollständige Durchführung unserer Theorie in dieser Richtung geben würde.

10. Die vier Curven in Fig. 2 illustriren vier Grundtypen der Interferenzencurven von der Form (7) für den Fall, dass man hinreichend grosse Annäherung erreicht durch Mitnehmen von nur zwei Gliedern der vollständigen Reihe. Jede dieser Curven geht aus der vorigen hervor, wenn die Länge c um $\lambda/4$ vermehrt wird.

Ich habe mit electrometrischen Versuchen direct verificirt, dass man durch eine passende Wahl von c, die die Formel (7) zu den beiden ersten Gliedern reducirt verlangt, wirklich Interferenzencurven von diesen Typen erhält, wenn auch eine vollständige geometrische Congruenz nicht erreicht wurde. In diesen Versuchen war die Wellenlänge $\lambda = 5$ m und, um die verschiedenen Typen herzustellen, habe ich bei der Curve

$$\text{I.} \quad c = \tfrac{3}{4}\lambda = 3^3/_4 \text{ m},$$

$$\text{II.} \quad c = \tfrac{4}{4}\lambda = 5$$

$$\text{III.} \quad c = \tfrac{5}{4}\lambda = 6^1/_4$$

$$\text{IV.} \quad c = \tfrac{2}{4}\lambda = 2^1/_2$$

gesetzt.

Dass die Uebereinstimmung nicht ganz genau wird, mag wohl möglicherweise von objectiven vorliegenden Obertönen abhängen. Aber die Ursache kann auch näher liegen, theils dass unsere Theorie, wie oben erwähnt, in der Weise unvollständig ist, dass die Eigenschwingungen des Drahtes vernachlässigt worden sind, theils dass das Electrometer mit seiner Capacität Störungen hervorbringen darf, die auch nicht in unserer Theorie betrachtet worden sind.

Untersucht man in dieser Hinsicht die Interferenzencurven, die verschiedene Physiker gefunden haben, so wird man dieselben in der Regel auf eine dieser Typen zurückführen können. Also gehören die von Barton [1]) und Yule [2]) gefun-

1) Barton, Wied. Ann. **53.** p. 513. 1894.
2) Yule, Wied. Ann. **50.** p. 742. 1893.

denen Curven dem Typus IV an, während die von Drude[1]) dem Typus II angehören. Jedoch hat keiner dieser Physiker Variation des Parameters c vorgenommen, sodass wir nach dem Satze IV bestimmte Schlussfolgerungen machen können.

1) Abhandl. d. k. sächs. Gesellsch., math.-phys. Klasse, 23.

(Eingegangen 23. December 1897.)

9. *Ueber das Brechungsvermögen des mit Flüssigkeiten getränkten Hydrophans; von Johann Stscheglayew.*

1. Hydrophan ist ein weisslicher trüber Körper, welcher dem Opale ähnlich aussieht; er ist wenig durchsichtig, sogar in dünnen Schichten, hat aber die Fähigkeit Flüssigkeiten, in welche er eingetaucht wird, einzusaugen, wobei die Trübung sehr rasch verschwindet und die Substanz ganz hell und durchsichtig wird; aus der Flüssigkeit genommen, wird der Hydrophan in der Luft bald wieder trübe.

Der Process des Tränkens des Hydrophans mit Flüssigkeit und der Verdampfung derselben, sowie eigenthümliche dabei auftretende Erscheinungen sind von Reusch[1]) beschrieben worden; unter anderem macht Reusch darauf aufmerksam, dass der mit Flüssigkeit getränkte Hydrophan ein grösseres Brechungsvermögen als der trockene hat. Er hat den Brechungsexponenten eines trockenen Hydrophanprismas zu 1,368, des mit Wasser getränkten zu 1,443, des mit Alkohol getränkten zu 1,451 bestimmt. Dieselbe Erscheinung hatten früher Haidinger[2]) am Hydrophan und Brewster[3]) am Tabaschier beobachtet. Reusch sucht nun diese merkwürdige Thatsache durch die Annahme zu erklären[4]), dass die vom Hydrophan angesaugte Flüssigkeit durch die Wirkung der capillaren Kräfte verdichtet und damit ihr Brechungsexponent gesteigert wird.

2. Für meine Beobachtungen benutzte ich zuerst ein kleines, 12 mm hohes Hydrophanprisma, welches den Brechungswinkel $31^0\,41'$ hatte (Prisma I). Hydrophan, obgleich er sehr porös ist, lässt gut spiegelnde Flächen schleifen und stehen daher der Bestimmung des Brechungswinkels des Prismas

1) Reusch, Pogg. Ann. **124.** p. 431. 1865.

2) Haidinger, Jahrbuch der k. k. geolog. Reichsanstalt Wien. **8.** p. 177. 1857.

3) Brewster, l. c.

4) Reusch, l. c. p. 446.

mit dem Gauss'schen Oculare keine Schwierigkeiten im Wege. Später war ich dank der Liebenswürdigkeit des Hrn. Prof. Dr. Oberbeck im Stande mit dem Prisma (Prisma II), mit welchem Reusch seine Beobachtungen gemacht hatte, meine Ergebnisse nochmals zu controliren.

3. Meine ursprünglichen Versuche hatten qualitativen Charakter und bestanden im Folgenden. Ein Trog mit planparallelen Wänden wurde auf dem Tischchen des Spectrometers normal zu den aus dem Collimatorrohre ausgehenden Lichtstrahlen eingestellt. Er wurde mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt, dann wurde das Hydrophanprisma in den Trog eingesenkt. Nachdem das Prisma mit der Flüssigkeit vollständig getränkt war, beobachtete ich die Ablenkungen des Strahles. Aus den Beobachtungen an einer Reihe von Flüssigkeiten mit möglichst voneinander verschiedenen Brechungsexponenten (1,333 bei Wasser bis 1,743 bei Methylenjodid) hat es sich gezeigt, dass die Ablenkungen bei schwach brechenden Flüssigkeiten nach dem dicken Ende des Hydrophanprismas, bei den stark brechenden nach der brechenden Kante hin stattfinden. Der Brechungsexponent des getränkten Hydrophans ist folglich im Falle der schwach brechenden Flüssigkeiten grösser als der der umgebenden Flüssigkeit; im Falle der stark brechenden Flüssigkeiten ist er dagegen kleiner. Durch Interpolation der Ablenkungsgrössen lässt sich der Brechungsexponent der Flüssigkeit berechnen, in welcher das Hydrophanprisma keine Ablenkung hervorbringt; es ist mir in der That gelungen, kaum merkliche Ablenkung des Strahles zu beobachten, indem ich mich einer Mischung aus 29 Proc. Toluol und 71 Proc. Alkohol mit dem Brechungsexponenten ca. 1,46 bediente; in diesem Falle ist folglich das Brechungsvermögen des getränkten Hydrophans dem der umgebenden Flüssigkeit gleich. Es hat sich ausserdem gezeigt, dass zwei Mischungen, welche aus verschiedenen Flüssigkeiten bestehen, gleich wirken, wenn ihre Brechungsexponenten gleich sind (z. B. 86 Proc. Benzol + 14 Proc. Chloroform und 46 Proc. Schwefelkohlenstoff + 54 Proc. Alkohol); es sind also bloss die optischen Eigenschaften der Flüssigkeit von Einfluss.

Diese Beobachtungen lassen vermuthen, dass Hydrophan und Flüssigkeit in eine dermaassen enge Berührung mit-

einander kommen, dass die optischen Eigenschaften derselben sich superponiren, wie es im Falle der Mischung zweier Flüssigkeiten oder im Falle der Lösung eines starren Körpers in einer Flüssigkeit vorkommt. Wie homogen diese „Mischung" ist, kann man daraus ersehen, dass das Spaltbild durch das getränkte Prisma ganz deutlich erscheint, ohne durch Beugungserscheinungen stark entstellt zu werden. Als der wahre Brechungsexponent des Hydrophans ist bei dieser Voraussetzung der zu betrachten, welchen die Flüssigkeit hat, deren Brechungsexponent dem des mit ihr getränkten Hydrophans gleich ist; im Folgenden bezeichne ich diesen Werth durch n_H. Von diesem Standpunkte aus ist der trockene Hydrophan als eine Mischung zu betrachten, welche aus Hydrophan und Luft besteht.

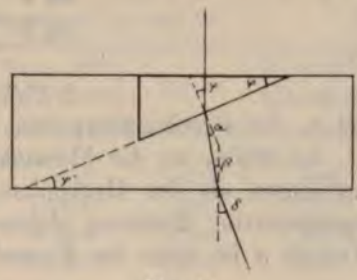


Fig. 1.

Die weiteren Beobachtungen haben nicht nur diese Vermuthung bestätigt, sondern auch gezeigt, dass die Landolt'sche Formel[1]), welche aus den Brechungsexponenten der Bestandtheile die der Mischungen oder Lösungen berechnen lässt, in diesem Falle anwendbar ist.

4. Nachdem ich mich an einem trockenen Hydrophanprisma überzeugt hatte, dass das Sinusgesetz Gültigkeit hat, wurde zu den Bestimmungen der Brechungsexponenten die folgende Versuchsanordnung benutzt. Das Hydrophanprisma war an die dem Collimatorrohre zugekehrte Wand des Troges mit einer Feder angepresst; der Trog wurde immer auf dem Tischchen des Spectrometers so eingestellt, dass der Lichtstrahl in das Hydrophanprisma streng normal eintrat. Die Spalte des Collimators war mit Natriumlicht beleuchtet. Der Strahl sollte somit durch ein System von zwei Prismen hindurchgehen, dessen Spitzen entgegengesetzt gerichtet waren. Da aber die Wände des Troges nicht vollkommen parallel

1) Landolt, Pogg. Ann. **123.** p. 595. 1864; vgl. auch Wüllner, Lehrbuch der Experimentalphysik. **2.** p. 153. 1875.

waren, sondern einen Winkel von 4′ miteinander machten, dessen Spitze dieselbe Richtung wie die Spitze des Hydrophanprismas hatte, so war der Brechungswinkel des flüssigen Prismas φ' um 4′ kleiner als der des Hydrophanprismas φ, sodass $\varphi' = \varphi - 4'$ war.

Der Gang des Strahles ist für den Fall, dass die Flüssigkeit einen grösseren Brechungsexponenten als der mit ihr getränkte Hydrophan hat, in Fig. 1 schematisch dargestellt. Um den Brechungsexponenten N des letzteren zu berechnen, benutzte ich die Gleichungen:

$$\frac{\sin \varphi}{\sin \alpha} = \frac{n_F}{N}; \tag{1}$$

$$\frac{\sin \delta}{\sin \beta} = n_F, \tag{2}$$

wo

$$\alpha = \varphi' - \beta$$

und n_F der Brechungsexponent der Flüssigkeit ist.

Im Falle, wo die Flüssigkeit einen kleineren Brechungsexponenten als der Hydrophan hat, wird der Strahl in entgegengesetzter Richtung abgelenkt; für die Bestimmung des Winkels α ist dann die Formel

$$\alpha = \varphi' + \beta$$

zu gebrauchen.

Der Winkel δ wird unmittelbar gemessen; aus der Gleichung (2) wird der Winkel β berechnet. Durch dessen Addition zu dem Winkel φ', bez. Subtraction von demselben ist α zu bestimmen; endlich lässt sich durch die Einführung von α in die Gleichung (1) der Brechungsexponent N finden.

Der Nonius des Spectrometers lässt 10″ ablesen; die Schwankungen der einzelnen Ablesungen bei jeder Beobachtung um den Mittelwerth betragen auch selten mehr als 10″. Die Veränderungen des Winkels δ bei den verschiedenen Reihen der Beobachtungen an derselben Flüssigkeit sind wohl vorzugsweise auf Temperaturschwankungen zurückzuführen, obgleich man suchte, die Flüssigkeit immer möglichst äuf 15° zu halten.

Die Resultate der Bestimmungen von N für die beiden Prismen I und II sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt.

Prisma I. Brechungswinkel $\varphi = 31° 41'$.

Luft	Wasser	Aceton	Benz. 30% + Alkoh. 70%	Benzol	Schwefelkohlenst.	Methylenjodid
$n = 1{,}0000$	$n = 1{,}3334$	$n = 1{,}3625$	$n = 1{,}4055$	$n = 1{,}5064$	$n = 1{,}6319$	$n = 1{,}7437$
1,2317	1,3958	1,4110	1,4310	1,4822	1,5410	1,5971
1,2313	1,3958	1,4113	1,4311	1,4821	1,5410	1,5968
1,2274	1,3962	1,4105	1,4309	1,4817	1,5411	1,5969
1,2312	1,3965	1,4104	1,4305	1,4818	1,5407	1,5971
1,2274	1,3962	1,4109	2,4305	1,4819	1,5409	1,5969
1,2265	1,3962	1,4109		1,4818	1,5409	
1,2327				1.4817		
Mittel 1,2297	1,3961	1,4108	1,4308	1,4819	1,5409	1,5970

Prisma II. Brechungswinkel $\varphi = 42° 35'$.

Luft	Wasser	Aceton	Benz. 30% + Alkoh. 70%	Benzol	Schwefelkohlenstoff
$n = 1{,}0000$	$n = 1{,}3334$	$n = 1{,}3625$	$n = 1{,}4055$	$n = 1{,}5064$	$n = 1{,}6319$
1,368	1,4342	1,4403	1,4482	1,4682	1,4903
	1,4344	1,4403	1,4481	1,4685	1,4901
	1,4344	1,4404	1,4481	1,4685	1,4911
	1,4344	1,4399	1,4482	0,4687	1,4911
		1,4400			1,4906
					1,4905
Mittel 1,368	1,4344	1,4402	1,4482	1,4685	1,4906

5. Wenn die Decimalen des Brechungsexponenten N des getränkten Hydrophans als Ordinaten und die der betreffenden Flüssigkeiten als Abscissen aufgetragen werden, so ergiebt sich eine gerade Linie, deren Gleichung

(3) $$y = b + a x$$

ist. Aus den Beobachtungsresultaten sind nach der Methode der kleinsten Quadrate die wahrscheinlichsten Werthe von b und a berechnet:

für das Prisma I $b = 0{,}2321$, $a = 0{,}4914$,

für das Prisma II $b = 0{,}3713$, $a = 0{,}19$.

b stellt die Decimalen des Brechungsexponenten des trockenen Hydrophans in der Luft dar. Der für das Prisma I berechnete Werth 1,2321 stimmt mit dem unmittelbar beob-

achteten — 1,2297 ziemlich gut überein. Das Prisma II, welches einen grossen Brechungswinkel von 42° 35′ hat, ist im trockenen Zustande so undurchsichtig, dass es unmöglich war den Brechungsexponenten für das Natriumlicht zu bestimmen; mit dem weissen Lichte konnte ich jedoch den Brechungsexponenten für den gelben Theil des Spectrums gleich 1,368 finden. Diese Zahl ist der berechneten 1,3713 ziemlich nahe; sie stimmt auch mit der für dasselbe Prisma von Reusch gefundenen ganz überein.

Auf Grund der Werthe von b und a kann man die Flüssigkeit bestimmen, welche denselben Brechungsexponenten n_H, wie der mit ihr getränkte Hydrophan, hat. Setzen wir in der Gleichung (3) $x = y$, so ergiebt sich für n_H:

$$x = \frac{b}{1 - a} = n_H - 1;$$

durch Einführung der betreffenden Werthe von b und a bekommt man daraus:

für das Prisma I $n_H = 1{,}4564$,
für das Prisma II $n_H = 1{,}4584$.

6. Wenn wir nach der aufgestellten Hypothese annehmen, dass der mit der Flüssigkeit getränkte Hydrophan ebenso wirkt, wie eine Mischung, welche aus Flüssigkeit und trockenem Hydrophan mit dem Brechungsexponenten n_H besteht und dass sein Brechungsexponent N nach der Landolt'schen Formel

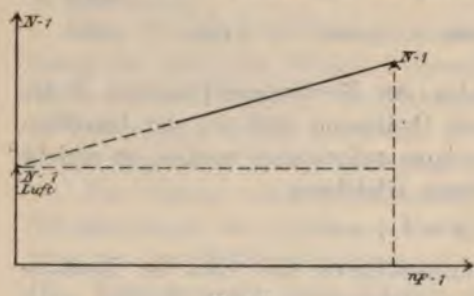


Fig. 2.

$$(n_H - 1)h + (n_F - 1)f = (N - 1)(h + f) \tag{4}$$

berechnet werden kann, wo h und f die Volumina des Hydrophans und der Flüssigkeit sind, so stellt der Coefficient a der Gleichung (3) das Verhältniss des Volumens f der eingesaugten Flüssigkeit zum Gesammtvolumen $h + f$ dar.

Es ist aus Fig. 2 zu ersehen, dass

$$a = \frac{(N-1)-(N_{\text{Luft}}-1)}{n_F - 1}$$

ist; auf Grund der Mischungsformel (4) haben wir weiter

$$a = \frac{(n_H-1)h+(n_F-1)f-(n_H-1)h}{(h+f)(n_F-1)} = \frac{f}{h+f}.$$

Das Verhältniss $f/h+f$ kann man experimentell bestimmen, falls das Volumen der von dem Prisma eingesaugten Flüssigkeit und Gesammtvolumen bekannt sind. Aus den durch Wägen gemessenen Werthen von f und $h+f$ habe ich folgende Werthe von a berechnet:

für das Prisma I $a = 0{,}492$,

für das Prisma II $a = 0{,}20$.

Wenn wir die Brechungsexponenten N aus diesen Werthen von a und den aus der Gleichung (3) bestimmten Werthen von n_H nach der Mischungsformel (4) berechnen und mit den Beobachtungszahlen vergleichen, so bekommen wir eine genügende Uebereinstimmung, wie es aus den nachstehenden Tabellen zu ersehen ist.

Prisma I. $\varphi = 31°\,41'$; $n_H = 1{,}4564$.

	a	Luft	Wasser	Aceton	Benzol 80% + Alkoh. 70%	Benzol	Schwefelkohlenst.	Methylenjodid
Beob.	0,4920	1,2297	1,3961	1,4108	1,4308	1,4819	1,5409	1,5970
Ber.	0,4914	1,2318	1,3959	1,4102	1,4314	1,4810	1,5427	1,5977
Δ	−0,0006	+0,0021	−0,0002	−0,0006	+ 0,0006	−0,0009	+ 0,0018	+ 0,0007

Prisma II. $\varphi = 42°\,35'$; $n_H = 1{,}4584$.

	a	Luft	Wasser	Aceton	Benzol 80% + Alkoh. 70%	Benzol	Schwefelkohlenst.
Beob.	0,20	1,368	1,4344	1,4402	1,4482	1,4685	1,4906
Ber.	0,19	1,3667	1,4334	1,4392	1,4478	1,4680	1,4931
Δ	− 0,01	− 0,0013	− 0,0010	− 0,0010	− 0,0004	− 0,0005	− 0,0025

Die Uebereinstimmung der beobachteten und berechneten Werthe ist für das Prisma I besser, als für das Prisma II; man könnte es vielleicht durch den Umstand erklären, dass

das Prisma II nur wenig Flüssigkeit einsaugt, wodurch die experimentelle Bestimmung von a viel an Genauigkeit verliert.

Es wird somit die Annahme, dass der mit Flüssigkeit getränkte Hydrophan sich optisch wie eine Lösung verhält, durch die Uebereinstimmung der auf dieselbe sich stützenden Berechnungen mit den Beobachtungen bestätigt. Sehr kleine Theilchen heterogener Körper können also dermaassen dicht aneinander angeschlossen sein, dass diese Körper, ohne ihre Individualität einzubüssen, eine optisch homogene Substanz bilden.

Es sei mir zum Schluss gestattet, Hrn. Prof. Dr. Braun, auf dessen Anregung und unter dessen Leitung ich die vorliegende Arbeit ausgeführt habe, meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Strassburg i. E., Physik. Institut, 24. December 1897.

(Eingegangen 27. December 1897.)

10. *Rotationsdispersion und Temperaturcoefficient des Quarzes; von E. Gumlich.*

(Mittheilung aus der Physikalisch-technischen Reichsanstalt.)

I. Rotationsdispersion des Quarzes.

1. Die Lichtquellen.

Die Rotationsdispersion des Quarzes wurde bisher hauptsächlich von Soret und Sarasin[1]) bestimmt, und zwar unter Benutzung der Broch'schen Methode mittels Sonnenlichtes sowie mittels der ultravioletten Linien des Cadmiums für das ausgedehnte Spectralgebiet von $\lambda = 760\,\mu\mu$ bis zu $\lambda = 214\,\mu\mu$; für das infrarothe Ende des Spectrums liegen u. a. mehrere Beobachtungen von Carvallo[2]) und von Dongier[3]) vor, die mit dem Thermoelement bez. dem Bolometer ausgeführt wurden. Andere Messungen der Drehung des Lichtes durch den Quarz bei Anwendung wohldefinirter künstlicher Lichtquellen existiren bisher fast ausschliesslich für Natriumlicht[4]); hierbei hat namentlich die Anwendung des von Lippich verbesserten Halbschattenprincips eine recht beträchtliche Genauigkeit zu erzielen gestattet. Der Grund dafür, dass diese Messungen nicht auch noch auf anderes monochromatisches Licht ausgedehnt wurden, ist wohl hauptsächlich darin zu suchen, dass die Mehrzahl der zu Gebote stehenden Lichtquellen für ge-

1) Soret und Sarasin, Sur la polarisation rotatoire du quartz. Genève 1882.

2) Carvallo, Compt. rend. **114.** p. 288. 1892.

3) Dongier, Compt. rend. **125.** p. 228. 1897.

4) Stefan, Sitzungsber. d. k. k. Gesellsch. d. Wissensch. zu Wien **50.** p. 380. 1864; Pogg. Ann. **122.** p. 631. 1864; Joubert, Compt. rend. **87.** p. 497. 1878; Mascart, Ann. de l'école normale (2) **1.** p. 208. 1872; v. Lang, Sitzungsber. d. k. k. Gesellsch. d. Wissensch. zu Wien **71.** p. 707; **74.** p. 209; Pogg. Ann. **156.** p. 422. 1875; Soret und Sarasin, l. c.; Lippich, Sitzungsber. d. k. k. Gesellsch. d. Wissensch. zu Wien **99.** p. 716. 1890; Gumlich, Wissenschaftl. Abh. d. Phys.-techn. Reichsanstalt **2.** p. 201. 1895 und Zeitschr. f. Instrumentenk. **16.** p. 97. 1896.

nauere Messungen nicht intensiv genug war. Seit Einführung der Arons'schen[1]) Quecksilberlampe, namentlich in der für Messungszwecke geeigneten Lummer'schen[2]) Form, verfügt man jedoch über eine Anzahl sehr heller Linien verschiedener Wellenlänge, und es war dadurch die Möglichkeit gegeben, die Bestimmung der Rotationsdispersion wenigstens für den grössten Theil des sichtbaren Spectrums mit monochromatischem Lichte auszuführen. Die Quecksilberlampe liefert hauptsächlich die Linien $\lambda = 579, 577, 546, 436\ \mu\mu$ in grosser Helligkeit; als brauchbar erwiesen sich ausserdem noch $\lambda = 492$ und $405\ \mu\mu$. Da es wünschenswerth erschien, die ziemlich grossen Lücken im Grün und Blau auszufüllen, versuchte ich die Herstellung intensiver Cadmiumlinien durch Füllung der Quecksilberlampe mit Cadmiumamalgam[3]) und erhielt auf diese Weise u. a. die Linien $\lambda = 509$ und $480\ \mu\mu$, die an Intensität allerdings hinter den hellsten Quecksilberlinien beträchtlich zurückstehen, aber doch bei Anwendung eines grösseren Halbschattens noch wohl zu verwenden sind.

Für das rothe Ende des Spectrums zeigten sich brauchbar: die rothe Wasserstofflinie $\lambda = 656\ \mu\mu$, deren Intensität genügt, wenn man die Capillare der Geissler'schen Röhre verhältnissmässig eng wählt und als Electroden an Stelle der noch vielfach benutzten kurzen Aluminiumdrähte ziemlich grosse Spiralen verwendet; ausserdem die rothe Lithiumlinie $\lambda = 671\ \mu\mu$, die durch Einführung gegossener Stangen aus Lithiumcarbonat in die Spitze des Linnemann'schen Knallgasgebläses erzeugt wurde. Verschiedene Versuche, noch einige andere Linien, z. B. die rothe Rubidium-, die rothe Kalium- und die blaue Strontiumlinie nutzbar zu machen, misslangen, da die Intensität derselben nicht hinreichend gesteigert werden konnte, während die Verwendung der recht hellen grünen Thalliumlinie für den vorliegenden Zweck weniger Interesse hatte, da sie in der Nähe der grünen Quecksilberlinie liegt, deren Benutzung nach jeder Richtung hin vortheilhafter ist.

1) Arons, Wied. Ann. 47. p. 767. 1892; 58. p. 71. 1896.

2) Lummer, Zeitschr. f. Instrumentenk. 15. p. 294. 1895.

3) Gumlich, Wied. Ann. 61. p. 401. 1897; Zeitschr. für Instrumentenk. 17. p. 161. 1897.

2. Der Polarisationsapparat.

Der zu den Messungen benutzte Apparat beruht auf einem von Lummer[1]) gefundenen Halbschattenprincip: Man versilbert die Hypotenusenfläche eines rechtwinkeligen Reflexionsprismas aus möglichst spannungsfreiem Glase, nimmt von dem Silberbelage mehrere Streifen senkrecht zur Prismenkante weg und setzt das Prisma so vor ein Nicol, dass das polarisirte, durch eine Kathetenfläche eintretende Licht die Hypotenusenfläche unter dem Winkel der totalen Reflexion trifft und somit, vom Metallbelag und total von der Glasfläche reflectirt, durch die zweite Kathetenfläche wieder austritt. Diese Stellung des Prismas findet man leicht dadurch, dass man das reflectirte Licht auf einem weissen Schirme auffängt und das Prisma solange dreht, bis das von den verschiedenen Feldern reflectirte Licht gleich hell erscheint. Steht nun die Polarisationsebene des Nicols (Polarisators) vertical, bildet sie also mit der Reflexionsebene das Azimuth 90°, so ist auch das gesammte reflectirte Licht geradlinig, und zwar senkrecht zur Reflexionsebene, polarisirt; ein parallel zu der letzteren gestelltes Analysatornicol wird also kein Licht durchlassen. Dreht man dagegen den Polarisator um einen kleinen Winkel ϑ aus der Verticalebene heraus, so bleibt zwar das von den belegten und den unbelegten Feldern reflectirte Licht polarisirt, aber die Polarisationsebenen liegen symmetrisch zur Verticalebene, die Felder repräsentiren also Halbschattenfelder, die den Halbschattenwinkel 2ϑ einschliessen. Bei kleinem Halbschatten ist die Polarisation praktisch als nahezu linear anzusehen, bei grösserem Halbschatten macht sich die infolge der Metallreflexion stets vorhandene Ellipticität bemerkbar und beeinträchtigt naturgemäss dementsprechend die Empfindlichkeit der Einstellungen.[2]) Aus den in Tabelle p. 345 angegebenen wahrscheinlichen Fehlern einer Einstellung lässt sich ersehen, welche Empfindlichkeit unter den gegebenen Versuchsbedingungen erreicht wurde.

1) Lummer, Zeitschr. f. Instrumentenk. **15**. p. 293. 1895.

2) Vgl. auch Lippich, Sitzungsber. d. k. k. Gesellsch. d. Wissensch. zu Wien **105**. p. 353. 1896.

Es braucht kaum erwähnt zu werden, dass man das Reflexionsprisma namentlich vor einseitiger Erwärmung, etwa durch Anfassen mit der Hand etc., zu schützen hat, da sonst abnorme Spannungsverhältnisse und infolgedessen Erscheinungen von Doppelbrechung auftreten, die eine ungleichmässige Beschattung des Feldes zur Folge haben. Solche Störungen machen sich jedoch hauptsächlich bei kleinem Halbschatten von einem Grad und darunter bemerkbar, der ja wegen der relativ geringen Intensität der monochromatischen Lichtquellen nur ausnahmsweise zur Verwendung kommen kann.

Die Anordnung der einzelnen Theile des von mir benutzten Aufbaues ist in der Figur dargestellt: der im Brennpunkt der Linse L stehende Spalt S wird durch die Quecksilberlampe Q oder das aus dem Linnemann'schen Gebläse kommende Licht erleuchtet; die Strahlen verlassen die Linse also nahezu parallel, werden durch das im Minimum der Ablenkung stehende Prisma P zerlegt und fallen auf den Polarisator N. Die Entfernung zwischen Prisma und Polarisator ist so gross gewählt, dass das dem regulären Strahlengang angehörende Licht durch einen vor dem Nicol N stehenden, in der Figur nicht angegebenen Spaltschirm ausgeschnitten werden kann; nöthigenfalls

wurde die Dispersion noch durch ein zwischengeschaltetes, geradsichtiges Prisma erhöht. Das so annähernd gereinigte, aus dem Nicol austretende polarisirte Licht fällt auf das oben beschriebene Reflexionsprisma R, durchsetzt die auf dem Stativ H befindliche Quarzplatte und gelangt zu dem mit dem Theilkreise T verbundenen Analysatornicol A.[1]) Hinter diesem befindet sich eine zweite Linse, welche in ihrem Brennpunkt ein Bild des Spaltes S entwirft, das durch eine Lupe beobachtet werden kann. Ein an derselben Stelle angebrachter, regulirbarer Ocularspalt gestattet, dies Bild wiederum auszuschneiden und so eine neue, vollkommenere Reinigung des Lichtes herbeizuführen.[2]) Das nöthigenfalls durch eine vorgesetzte Concavlinse unterstützte Auge sieht nun mittels des als Lupe wirkenden Fernrohrobjectivs das Halbschattenfeld des Reflexionsprismas scharf.

Die Fassung des Analysators A kann auf einem mit dem Theilkreise verbundenen Cylinder gedreht werden, sodass sich jede beliebige Stelle der Theilung zur Messung benutzen lässt. Die Grobeinstellung des Theilkreises erfolgt durch Handgriffe, die Feineinstellung durch zwei Schrauben verschiedener Ganghöhe, von denen die eine oder die andere je nach der Grösse des Halbschattens bez. der hierdurch bedingten Empfindlichkeit verwendet wurde. Die mikrometrische Ablesung des durch

1) Bei den lichtschwachen Linien am rothen und violetten Ende des Spectrums war das zum Aufsuchen des richtigen Strahlenganges auf einem Papierschirm aufgefangene Lichtbündel nicht mehr wahrnehmbar. Ich half mir beim rothen Ende dadurch, dass ich zunächst zur annähernden Justirung die von einem Zirkonplättchen im Knallgasgebläse ausgesandten Strahlen von nahezu derselben Brechbarkeit wie H_α und Li_α benutzte; für die blauen und violetten Strahlen bewährte sich ein Platinbaryumcyanürschirm.

2) Auch bei dieser doppelten Reinigung des Lichtes mussten alle störenden Ursachen sorgfältig vermieden werden, welche infolge von Beugung oder Brechung im regulären Strahlengange das durch den Ocularspalt ausgesonderte Licht hätten verunreinigen können. Beispielsweise spielen Kritzer auf der Collimatorlinse, Reflexe an deren Fassung, kleine Inhomogenitäten im zerlegenden Prisma etc. die Rolle von leuchtenden Punkten, die ein secundäres Spectrum hervorbringen, das sich über das primäre lagert und eine abnorme Färbung der Quarzes hervorbringt. Durch geeignete Vorsichtsmaassregeln wurde derartiges fremdes Licht, welches die Einstellungsgenauigkeit verringern und die gemessenen Drehungswerthe fälschen würde, beseitigt.

kleine Glühlämpchen erleuchteten Theilkreises ergab ohne Schätzung 6″. Das Ausrichten der Quarzplatten wurde durch mehrere am Stativ S angebrachte Schrauben ermöglicht und durch das Zusammenfallen des von vorne beleuchteten Ocularspaltes mit seinem Spiegelbilde controlirt. Neben der Quarzplatte befand sich ein Thermometer, das mit dem Fernrohr abgelesen wurde. Da die dickeren Quarzplatten den Temperaturschwankungen im Zimmer langsamer folgen, als das Thermometer, so wurde, um eine angenäherte Uebereinstimmung zu erzielen, das Thermometergefäss je nach der Dicke der Platten in ein bis drei concentrische Glashüllen eingeschlossen. Vorgesetzte Schirme verhinderten eine directe Einwirkung der Lampen sowie des Beobachters.

Die Helligkeit des Gesichtsfeldes und also auch die Empfindlichkeit des Apparates hängt natürlich von der Breite des leuchtenden Spaltes ab; diese letztere wird aber wieder durch die Nothwendigkeit beschränkt, die der benutzten Lichtart benachbarten Spectrallinien auszuschliessen. So musste beispielsweise bei Beobachtung mit den beiden gelben, sehr dicht nebeneinander liegenden Quecksilberlinien $\lambda = 579$ und $577\,\mu\mu$ trotz Einführung eines stark dispergirenden, geradsichtigen Prismas die Spaltbreite recht gering gewählt werden. Dasselbe gilt von der violetten Linie $\lambda = 405\,\mu\mu$, in deren Nachbarschaft sich eine etwas weniger helle Linie $\lambda = 408\,\mu\mu$ befindet; hier musste man sogar der starken Absorption halber auf die Verwendung eines zweiten Prismas verzichten.

3. Die Quarzplatten.

Von den vier zur Verfügung stehenden Quarzplatten stammte die dickste aus der Schweiz, die drei übrigen aus Brasilien; die dünnste Platte drehte links, die übrigen rechts. Die Axenfehler wurden nach der vom Verfasser beschriebenen Interferenzmethode[1]) ermittelt; sie liegen innerhalb mässiger Grenzen, sodass eine merkliche Fälschung des Resultates durch den Axenfehler nicht zu befürchten ist. Die Dicke der Platten wurde auf dem Comparator und mit dem Sphärometer bestimmt; die

1) Gumlich, Wissensch. Abh. d. Phys.-techn. Reichsanst. **2.** p. 212. 1895; Zeitschr. f. Instrumentenk. **16.** p. 101. 1896.

folgende kleine Tabelle enthält eine Uebersicht über die Messungsresultate.

Bezeichnung der Platte	Fundort	Drehungs-richtung	Axenfehler	Dicke
4	Brasilien	links	0° 10′	3,3555
N	„	rechts	0 4	5,0977
8	„	„	0 12_5	10,4971
S_{24}	Schweiz	„	0 8	24,0963

4. Gang der Messungen.

Bei den Drehungsmessungen wurde bei kleinem Halbschatten und infolge dessen hinreichender Empfindlichkeit die feinste Schraube zum Einstellen benutzt. Da dieselbe keinen merklichen todten Gang besass, so verfuhr man so, dass man die Schraube rasch hintereinander vor- und zurückdrehte, bis das eine Mal das obere, das andere Mal das untere Feld in eben noch erkennbarer Weise dunkeler erschien, und stellte sodann dem Gefühl nach auf die Mitte dieses Intervalls ein. Die bei grösserem Halbschatten verwendete Schraube von grösserer Ganghöhe besass dagegen einen sehr starken todten Gang; man musste deshalb die auch von Lippich empfohlene, etwas zeitraubendere Methode wählen, nach welcher man die Schraube in der einen Richtung langsam dreht, bis die aneinanderstossenden Felder eben gleich hell erscheinen, und ebenso nach der anderen Richtung; das Mittel aus den beiden abgelesenen Werthen ergiebt dann die richtige Einstellung. Erfolgen die Ablesungen in symmetrischer Anordnung, so ist auch hierbei ein systematischer Fehler infolge Ermüdens des Auges nicht zu befürchten.

Bei jeder Messung wurde nun zunächst der Nullpunkt durch 5 (bez. 6) Einstellungen bestimmt, sodann die Quarzplatte vorgesetzt und von neuem 5 bez. 6 Einstellungen ausgeführt; hierauf drehte man den Theilkreis mit dem Nicol um 180° und wiederholte die Einstellungen in umgekehrter Reihenfolge. Zwei ebensolche Serien wurden ausgeführt, nachdem man die Fassung des Nicols auf dem mit dem Theilkreise verbundenen Cylinder (vgl. oben) um ca. 60° und um 120° gedreht

hatte. Die gefundenen Drehungswerthe wurden mit Hülfe des später besprochenen Temperaturcoefficienten auf 20° reducirt.

5. Einfluss der Ellipticität des Lichtes auf die Drehung.

Es war nun die Frage zu erörtern, ob der Umstand, dass der Apparat bei grösserem Halbschatten nicht mehr merklich linear-, sondern elliptisch polarisirtes Licht liefert, einen wesentlichen Einfluss auf die Drehung ausübt, und ob also die gefundenen Werthe denjenigen äquivalent sind, welche man etwa mit einem Lippich'schen Halbschattenpolarimeter erhalten würde. Zu diesem Zwecke wurde die Drehung der Platte S_{24} für die Wellenlängen $\lambda = 546$ und $\lambda = 436\,\mu\mu$ nicht nur bei den kleineren, zu den definitiven Messungen benutzten Halbschatten von 2° bez. 6°, sondern auch bei einem Halbschatten von 10° bestimmt. Es ergab sich für:

$\lambda = 546\,\mu\mu$		$\lambda = 436\,\mu\mu$	
Halbsch.	Drehung	Halbsch.	Drehung
2°	615,220°	6°	1001,212°
10	615,254	10	1001,169
Differenz	+0,034		−0,043

Die beiden Differenzen von entgegengesetztem Vorzeichen liegen innerhalb der zu erwartenden Unsicherheit; sie werden bereits erklärt, wenn man annimmt, dass die Unsicherheit in der Temperaturmessung etwa 0,3° beträgt, was bei einer so dicken Quarzplatte wohl vorausgesetzt werden muss.

Ferner wurde mit den drei dünneren Platten die Drehung für Natriumlicht bestimmt und die so erhaltenen Werthe mit dem Mittelwerthe derjenigen verglichen, die sich früher[1]) für dieselben Platten bei Benutzung eines Lippich'schen Halbschattenpolarimeters, also mit Licht ergeben hatten, welches mindestens nahezu linear polarisirt ist. Wie sich aus der beistehenden Zusammenstellung ergiebt, liegen die Differenzen noch innerhalb der Beobachtungsfehler, und es ist somit kein Grund zu der Annahme vorhanden, dass die mit dem ver-

1) Gumlich, Wissensch. Abh. d. Phys.-techn. Reichsanst. **2.** p. 245; Zeitschr. f. Instrumentenk. **16.** p. 112. 1896.

wendeten Apparate gefundenen Drehungswerthe etwa infolge der Ellipticität des Lichtes mit einem grösseren, diesem Apparate eigenthümlichen, systematischen Fehler behaftet sein werden.

Platte	Gesammtdrehung			Drehung pro mm Dicke		
	Apparat von		Differenz	Apparat von		Differenz
	Lippich	Lummer		Lippich	Lummer	
4	72,888°	72,882°	+0,006°	21,722°	21,720°	+0,002°
N	110,703	110,744	− 41	21,716	21,724	− 8
8	227,973	227,994	− 21	21,718	21,720	− 2

6. Genauigkeit der Bestimmung der Wellenlängen.

Bei den folgenden Ausgleichungen nach der Methode der kleinsten Quadrate wird stets angenommen, dass sowohl die Dicke der Quarzplatten als auch die Wellenlängen der zu den Drehungsmessungen benutzten Lichtarten so genau bekannt sind, dass die etwa noch vorhandenen Unsicherheiten das Resultat der Ausgleichung nicht mehr wesentlich beeinflussen werden. Die der Dickenmessung anhaftenden Fehler dürften 1 μ nicht übersteigen, bleiben also namentlich bei den beiden dickeren Platten, von welchen das Endresultat hauptsächlich abhängt, vollständig ausser Betracht. Die für die Wellenlängen benutzten Werthe sind den Messungen von Kayser und Runge entnommen und werden mindestens auf 0,01 bis 0,02 $\mu\mu$ sicher angesehen werden dürfen; Fehler von dieser Grössenordnung würden aber im sichtbaren Spectrum Fehler der Drehung von höchstens 0,001—0,002°/mm hervorbringen dürfen also ebenfalls unberücksichtigt bleiben. Nicht ausgeschlossen wäre es jedoch, dass den bei den Drehungsmessungen verwendeten Linien thätsächlich eine etwas andere Wellenlänge zukäme, als den entsprechenden von Kayser und Runge gemessenen, insofern, als die Lage der Schwerpunkte der Spectrallinien bis zu einem gewissen Grade von der Art der Herstellung dieser Linien abzuhängen scheint. Beispielsweise wurde schon von Ebert darauf hingewiesen, dass der Schwerpunkt der beiden Natriumlinien sich mit zunehmender Dampfdichte nach dem rothen Ende des Spectrums etwas verschiebt,

und nach neueren Messungen von Schönrock[1]) kann die hierdurch bedingte Unsicherheit in der Drehung pro Millimeter Quarz in extremen Fällen fast ein hundertstel Grad betragen. Es wäre also nicht undenkbar, dass auch die bei den vorliegenden Messungen verwendeten Lichtarten ein ähnliches Verhalten zeigten und die Messungsergebnisse aus diesem Grunde mit merklichen Fehlern behaftet wären. Nun ist hierbei zunächst zu bedenken, dass bei den beiden Natriumlinien die beobachtete Schwerpunktsverschiebung jedenfalls nicht allein auf die allerdings vorhandene, asymmetrische Verbreiterung der Linien nach dem rothen Ende des Spectrums zurückzuführen ist, sondern auch auf eine Veränderung in der relativen Helligkeit der beiden Natriumlinien; die abnorm grosse Schwerpunktsverschiebung von etwa $^1/_5$ des Abstandes der beiden Natriumlinien würde also hauptsächlich durch die Duplicität mit relativ grossem Abstande zu erklären sein. Eine solche Duplicität ist aber bei keiner der von mir verwendeten Linien mit Sicherheit nachgewiesen worden; wäre sie doch vorhanden, so würde der Abstand der beiden Linien sicher sehr gering sein, und eine Aenderung in der relativen Helligkeit der Componenten könnte also bei den Drehungsmessungen nicht wahrgenommen werden. Es bleibt somit nur noch die Möglichkeit einer asymmetrischen Verbreiterung der Linie zu erörtern übrig.

Was die rothe Lithiumlinie betrifft, so fand Ebert[2]) mit Hülfe der Methode hoher Interferenzen, dass beim Verschieben einer Perle aus Lithiumchlorid oder -carbonat durch die Flamme eines Bunsenbrenners eine Lagenänderung der Interferenzstreifen eintrat, welche im Maximum einer Verschiebung um 0,06 $\mu\mu$ der mittleren Wellenlänge entsprach; dies würde eine Unsicherheit in der Drehungsbestimmung von 0,003° pro mm Quarz zur Folge haben. Dieser Betrag wird jedoch kaum erreicht werden, da die bei meinen Drehungsmessungen und bei den Bestimmungen der Wellenlänge von Li_α durch Kayser und Runge benutzten Dampfdichten nicht sehr verschieden gewesen sein dürften; die Ungenauigkeit liegt jedenfalls innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler.

1) Schönrock, Zeitschr. f. Instrumentenk. **17.** p. 179. 1897.
2) Ebert, Wied. Ann. **34.** p. 73. 1888.

Mit der rothen Wasserstofflinie lassen sich nach Ebert Interferenzen bis zu etwa 50,000 Wellenlängen herstellen; ausserdem zeigt sich nach Ebert, Michelson und Pulfrich bei Interferenzen von ca. 25,000 Wellenlängen Gangunterschied ein erstes Minimum der Sichtbarkeit, das Michelson auf eine Duplicität der Wasserstofflinie, Ebert auf die Helligkeitsvertheilung innerhalb der als einfach angenommenen Linie zurückführt. Würde man die erstere Erklärung annehmen, so lägen die beiden Componenten der H_α-Linie um etwa $^1/_{50}$ des Abstandes der beiden D-Linien auseinander; innerhalb dieses Intervalles könnte aber der Schwerpunkt der Linie beliebig angenommen werden, ohne dass man bei der Messung der Drehung einen Fehler von 0,001° beginge. Dies ist jedoch die ungünstigste Annahme, denn aus den Versuchen von Ebert scheint hervorzugehen, dass die Erscheinung der minimalen Deutlichkeit thatsächlich auf die Helligkeitsvertheilung innerhalb der Linie zurückzuführen ist und dass diese sich mit Aenderung der Versuchsbedingungen, z. B. des Druckes, des Durchmessers der Geissler'schen Röhren etc. nur sehr wenig ändert.

Noch günstiger liegen die Verhältnisse bei den beiden gelben, der grünen und der blauen Quecksilberlinie ($\lambda = 579$, 577, 546, 436 $\mu\mu$). Mit diesen liessen sich vermittelst des Abbe-Fizeau'schen Apparates Interferenzen bis zu mehr als 100,000 Wellenlängen herstellen, und zwar sowohl mit dem Lichte von Geissler'schen Röhren, als auch mit demjenigen des Arons'schen Quecksilberlichtbogens. Ausserdem zeigten die Streifen bei beiden Lichtarten einer festen Marke gegenüber bis auf mindestens 0,1 Streifenbreite dieselbe Lage. Dies beweist also einmal, dass die in Betracht kommenden Quecksilberlinien jedenfalls schmaler sind, als H_α, und dass sich der Schwerpunkt der Linien nicht um 0,001 $\mu\mu$ ändert, wenn man von relativ geringer zu grösserer Dampfdichte übergeht. Mit den Linien $\lambda = 592$ und $\lambda = 405\,\mu\mu$ gelang die Herstellung von Interferenzen bei sehr grossen Gangunterschieden nicht, was entweder auf die geringe Intensität oder die Breite der beiden Linien zurückzuführen ist. Andererseits sind aber auch die mit diesen Linien ausgeführten Drehungsmessungen infolge der Lichtschwäche mit grösseren Unsicherheiten behaftet, infolge deren ihnen auch bei der Ausgleichung ein geringeres

Gewicht zuertheilt wurde, sodass das Gesammtresultat der Ausgleichung hierdurch nicht wesentlich beeinflusst werden kann.

Was schliesslich die beiden Cadmiumlinien anlangt, so geht aus den Arbeiten von Michelson u. a. hervor, dass dieselben zu den schmalsten und schärfsten gehören, welche man überhaupt kennt.

7. Messungsergebnisse.

In der folgenden Tabelle sind die Messungsergebnisse für die verschiedenen Wellenlängen zusammengestellt. φ bedeutet den aus den vier Beobachtungsgleichungen nach der Methode der kleinsten Quadrate ermittelten Werth der Drehung pro Millimeter. Die Zahlencoefficienten auf der linken Seite der Beobachtungsgleichungen bezeichnen die Dicke der Quarzplatte, während auf der rechten Seite die auf 20° C. reducirten *beobachteten* Drehungswerthe stehen. Die Grössen v stellen die Abweichungen der beobachteten von den berechneten Drehungswerthen dar, welche man durch Einsetzen der für φ ermittelten Werthe in die Beobachtungsgleichungen erhält. Die mit $\pm$ an den Werth von φ angefügte Zahl ist der rechnerisch gefundene, wahrscheinliche Fehler von φ; derselbe giebt, namentlich mit Rücksicht auf die geringe Zahl der überschüssigen Gleichungen, selbstverständlich nicht die absolute erreichte Genauigkeit an, die letztere wird vielmehr im allgemeinen geringer sein; immerhin wird der wahrscheinliche Fehler von φ bei der Festsetzung der Gewichte, mit welchen die einzelnen Werthe in die Ausgleichung zur Bestimmung einer brauchbaren Dispersionsformel eintreten sollen, berücksichtigt werden müssen. Die Grösse r_e bezeichnet den aus je 5—6 Einstellungen ermittelten wahrscheinlichen Fehler einer Einstellung, der Werth H den bei den betreffenden Beobachtungen benutzten Halbschatten.

Die so gewonnenen Drehungswerthe, einschliesslich des für Natriumlicht früher ermittelten Werthes[1]) sollten nun durch eine möglichst einfache Formel dargestellt werden. Da die Beobachtungen selbst nicht gleichwerthig sind, so wurden denselben mit Rücksicht auf die Grösse der wahrscheinlichen

1) Vgl. p. 347. Anm.

Wellenlänge	Platte	Beob.	v = B.-R.	Wellenlänge	Platte	Beob.	v = B.-R.
71	4	3,3555 φ = 55,557°	+0,075°	656	4	3,3555 φ = 58,089°	−0,008°
	N	5,0977 = 84,453	+ 164		*N*	5,0977 = 88,247	− 7
	8	10,4971 = 173,466	− 100		8	10,4971 = 181,738	+ 6
	S_{24}	24,0963 = 398,423	− 2		S_{24}	24,0963 = 417,168	− 1
		$\varphi = 16{,}534_7° \pm 0{,}003_0°$				$\varphi = 17{,}312_6° \pm 0{,}000_1°$	
		$r_e = \pm 0{,}057°$ $H = 16°$				$r_e = \pm 0{,}058°$ $H = 12°$	
9	4	3,3555 φ = 75,628°	−0,027	577	4	3,3555 φ = 76,217°	−0,014
	N	5,0977 = 114,950	+ 15		*N*	5,0977 = 115,767	− 44
	8	10,4971 = 236,629	− 44		8	10,4971 = 238,424	− 53
	S_{24}	24,0963 = 543,306	+ 19		S_{24}	24,0963 = 547,463	+ 35
		$\varphi = 22{,}546_5° \pm 0{,}000_8°$				$\varphi = 22{,}718_4° \pm 0{,}001_1°$	
		$r_e = \pm 0{,}012°$ $H = 5°$				$r_e = \pm 0{,}017°$ $H = 5°$	
	4	3,3555 φ = 85,693°	+0,021	509	4	3,3555 φ = 99,655°	−0,083
	N	5,0977 = 130,154	+ 1		*N*	5,0977 = 151,340	− 183
	8	10,4971 = 268,000	− 9		8	10,4971 = 311,909	− 104
	S_{24}	24,0963 = 615,220	+ 1		S_{24}	24,0963 = 716,328	+ 96
		$\varphi = 25{,}531_7° \pm 0{,}000_4°$				$\varphi = 29{,}723_8° \pm 0{,}003_5°$	
		$r_e = \pm 0{,}006°$ $H = 2°$				$r_e = \pm 0{,}068°$ $H = 10°$	
91	4	3,3555 φ = 107,168°	−0,096	480	4	3,3555 φ = 112,860°	−0,110
	N	5,0977 = 163,049	+ 92		*N*	5,0977 = 171,678	+ 52
	8	10,4971 = 335,452	− 106		8	10,4971 = 353,261	− 148
	S_{24}	24,0963 = 770,320	+ 40		S_{24}	24,0963 = 811,325	+ 69
		$\varphi = 31{,}966_7° = 0{,}002_5°$				$\varphi = 33{,}667_2° \pm 0{,}002_8°$	
		$r_e = \pm 0{,}055°$ $H = 11°$				$r_e = \pm 0{,}072°$ $H = 14°$	
436	4	3,3555 φ = 189,375°	−0,039	405	4	3,3555 φ = 164,288	+0,104
	N	5,0977 = 211,698	− 100		*N*	5,0977 = 249,402	− 28
	8	10,4971 = 436,044	− 87		8	10,4971 = 513,304	− 316
	S_{24}	24,0963 = 1001,212	+ 64		S_{24}	24,0963 = 1179,154	+ 129
		$\varphi = 41{,}547_8° \pm 0{,}002_2°$				$\varphi = 48{,}929_7° \pm 0{,}005_1°$	
		$r_e = \pm 0{,}025°$ $H = 6°$				$r_e = \pm 0{,}090°$ $H = 30°$	

Fehler einer Einstellung, der Mittel etc. die in der zweiten Spalte der folgenden Tabelle angeführten Gewichte beigelegt, die übrigens, wie sich zeigen wird, keinen wesentlichen Einfluss auf die Gestaltung der Formel für die Rotationsdispersion ausüben.

8. Formeln für die Rotationsdispersion.

Für die Ausgleichung bietet sich zunächst die Boltzmann'sche Formel

$$\varphi = \frac{A}{10^6 \lambda^2} + \frac{B}{10^{12} \lambda^4} + \frac{C}{10^{18} \lambda^6} + \ldots$$

dar, in welcher λ die Wellenlänge in mm, A, B, C etc. empirische Constanten bezeichnen, deren Werthe aus dem vorliegenden Beobachtungsmaterial nach der Methode der kleinsten Quadrate ermittelt wurden. Die folgende Tabelle giebt die Resultate der Ausgleichungen mit 2, 3 und 4 Constanten; die Zahlen unter „Beob." bezeichnen die beobachteten, die unter „Rechn." die berechneten Drehungswerthe, die Zahlen unter v die noch übrigbleibenden Fehler, $(n - m)$ die Anzahl der überschüssigen Gleichungen. Die Werthe von v zeigen bei der Ausgleichung mit *zwei* Constanten noch einen ausgesprochenen Gang; derselbe verschwindet fast vollständig bei der Ausgleichung mit *drei* Constanten. Die Grösse der übrigbleibenden Fehler übersteigt hier nicht den von vornherein zu erwartenden Betrag, und der Werth von $\Sigma v^2/(n-m)$ ist auf ungefähr den dritten Theil gesunken. Die Verwendung von *vier* Constanten ergiebt keinen weiteren Gewinn, und man kann sich demnach praktisch mit der dreigliederigen Formel begnügen.

Inwieweit die Wahl der den Beobachtungen beigelegten Gewichte die Ausgleichung beeinflusst, zeigt die Ausgleichung *ohne* Anbringung von Gewichten. Hier sind selbstverständlich die übrigbleibenden Fehler für die nach dem rothen Ende zu liegenden Linien etwas grösser, für die nach dem violetten Ende zu liegenden etwas geringer, der grösste Unterschied zwischen den durch die beiden dreigliederigen Formeln dargestellten Werthen beträgt aber nur in einem Falle 0,003°/mm.

Interessant ist nun die Frage, ob diese Formeln auch eine Extrapolation nach dem infrarothen und ultravioletten Theile des Spectrums gestatten. Da bei den ultravioletten Strahlen die Glieder höherer Ordnung eine wesentliche Rolle spielen, so wird hier die Formel mit vier Constanten benutzt. Unter der Tabelle p. 345 sind nun einige von Carvallo[1])

1) l. c.

Wellenlänge in $\mu\mu$	Gewicht	Drehung pr. mm. Beob.	$A = +7{,}12045$ $B = +0{,}146687$ Rechn.	v = B.-R.	$A = +7{,}10014$ $B = +0{,}157392$ $C = -0{,}0013039$ Rechn.	v = B.-R.	$A = +7{,}07858$ $B = +0{,}174722$ $C = -0{,}0057201$ $D = +0{,}00035766$ Rechn.	v = B.-R.	Gewichte. $A = +7{,}10842$ $B = +0{,}155526$ $C = -0{,}0010752$ Rechn.	v = B.-R.
670,82	6	16,535°	16,548°	−0,013°	16,541°	−0,006°	16,539°	−0,004°	16,542°	−0,007°
656,305	6	17,313	17,322	— 9	17,316	— 3	17,314	— 1	17,316	— 3
589,318 [1])	10	21,720	21,719	+ 1	21,718	+ 2	21,719	+ 1	21,718	+ 2
579,049	6	22,546	22,541	+ 5	22,541	+ 5	22,542	+ 4	22,540	+ 6
576,945	6	22,718	22,715	+ 3	22,716	+ 2	22,717	+ 1	22,715	+ 3
546,097	8	25,532	25,526	+ 6	25,529	+ 3	25,530	+ 2	25,527	+ 5
508,606	3	29,724	29,718	+ 6	29,724	0	29,725	— 1	29,722	+ 2
491,641	3	31,967	31,969	— 2	31,976	— 9	31,976	— 9	31,974	— 7
480,009	3	33,667	33,667	0	33,674	— 7	33,672	— 5	33,671	— 4
435,856	4	41,548	41,547	+ 1	41,546	+ 2	41,543	+ 5	41,545	+ 3
404,678	1	48,930	48,950	— 20	48,928	+ 2	48,934	— 4	48,930	0
			$\frac{\Sigma v^2}{(n-m)} = \frac{762}{9} = 85$			$\frac{225}{8} = 28$		$\frac{187}{7} = 27$		$\frac{210}{8} = 26$
2140		1,60					1,55	+ 0,05		
1770		2,28					2,28	0		
1450		3,43					3,41	+ 2		
1080		6,18					6,19	— 1		
344,06		70,588					70,638	— 0,050		
274,67		121,056					122,242	— 1,186		
219,35		220,711					337,977	−17,266		

1) Da die Lage des Schwerpunktes der beiden Natriumlinien für die vorliegenden Messungen nicht bestimmt werden konnte, so wurde für λ das Mittel aus den Wellenlängen der beiden Linien angenommen. — Bei den in den Wissensch. Abh. der Phys.-techn. Reichsanst. 2. p. 201 veröffentlichten Beobachtungen über die Drehung des Natriumlichtes durch den Quarz waren die Platten sowohl nach der Plattennormale als auch nach der Krystallaxe orientirt worden, und es hatten sich dabei die Drehungswerthe 21,722° bez. 21,718° ergeben. Da es sich nachträglich herausstellte, dass sich damals beim Auswechseln des gewöhnlichen mit dem Gauss'schen Ocular die Centrirung etwas geändert hatte, so muss es unentschieden bleiben, ob die gefundene geringe Differenz thatsächlich auf die etwas verschiedene Orientirung der Platten oder nur auf die Beobachtungsfehler zurückzuführen ist; für die vorliegende Ausgleichung wurde deshalb der Mittelwerth 21,720° angenommen. Die geringe Grösse des übrigbleibenden Fehlers scheint dafür zu sprechen, dass die Annahmen für λ und φ nicht erheblich falsch sein dürften.

und von Soret und Sarasin[1]) beobachtete Werthe mit den für diese Wellenlängen berechneten zusammengestellt. Es ergiebt sich, dass die Drehungswerthe für die infrarothen Strahlen recht befriedigend dargestellt werden, nicht aber diejenigen für die ultravioletten Strahlen; die Formel ist somit für dies Spectralbereich nicht zu verwenden.

Nun hatte Carvallo[2]) zur Darstellung der Rotationsdispersion einen völlig anderen Weg eingeschlagen, indem er von der Sarrau-Helmholtz'schen[3]) Theorie des Mitschwingens der körperlichen Molecüle ausging; er gelangte hierbei zu der Formel:

$$\varphi = \frac{A n^2 + B}{10^6 \lambda^2},$$

worin λ die Wellenlänge in mm, n den Brechungsquotient des Quarzes für die betreffende Wellenlänge, A und B zwei empirische Constanten bezeichnen. Mit Hülfe der Beobachtungen von Soret und Sarasin berechnete Carvallo hierfür die Werthe $A = +11{,}976$; $B = -21{,}027$. Führt man hiermit die Rechnungen durch, so ergiebt sich, dass die Darstellung der Beobachtungen im infrarothen und im sichtharen Theil des Spectrums wesentlich schlechter ist, als die Darstellung durch die Boltzmann'sche Formel, während die Beobachtungen im Ultraviolett allerdings beträchtlich besser dargestellt werden; immerhin erreichen auch hier die Abweichungen noch 0,4°, sind also jedenfalls viel grösser, als die thatsächlich vorhandenen Beobachtungsfehler.

Die Thatsache, dass meine eigenen Beobachtungen im sichtbaren Spectrum von den durch die Carvallo'sche Formel gelieferten Werthen beträchtlich abweichen, beweist nun noch keineswegs, dass diese Formel zur Darstellung der Beobachtungen überhaupt nicht geeignet sei, es kann dies vielmehr auch an den von Carvallo berechneten Constanten A und B liegen. Um hierüber Gewissheit zu erhalten, glich ich meine eigenen Beobachtungen noch nach der Carvallo'schen Formel mit Hülfe der Methode der kleinsten Quadrate aus und ge-

1) l. c.
2) Carvallo, Compt. rend. **113.** p. 846. 1891; **114.** p. 288. 1892.
3) v. Helmholtz, Ges. Abh. **2.** p. 213.

Gewicht	λ in $\mu\mu$	n	Drehung pro mm		v = B.-R.
			Beob.	Rechn.	
6	670,82	1,54143°	16,535°	16,536°	—0,001°
6	656,305	1,54188	17,813	17,814	— 1
10	589,318	1,54423	21,720	21,722	— 2
6	579,049	1,54463	22,546	22,542	+ 4
6	576,945	1,54472	22,718	22,717	+ 1
8	546,097	1,54613	25,532	25,529	+ 3
3	508,606	1,54820	29,724	29,724	0
3	491,641	1,54926	31,967	31,972	— 5
3	480,009	1,55010	33,667	33,674	— 7
4	435,856	1,55372	41,548	41,542	+ 6
1	404,678	1,55708	48,930	48,945	— 15
					Σv^2 = 367
	2140	1,5191	1,60	1,45	+0,15
	1770	1,5247	2,28	2,18	+0,10
	1450	1,5289	3,43	3,32	+0,11
	1080	1,5338	6,18	6,14	+0,04
	344,06	1,56668	70,588	70,710	—0,122
	274,67	1,58750	121,056	121,255	—0,199
	219,35	1,63502	220,721	219,788	+0,923

langte hierbei zu den Werthen: $A = +11{,}83832$; $B = -20{,}68650$; diese ergeben die in der vorstehenden Tabelle unter Rechn. eingetragenen Zahlen; die zur Berechnung nothwendigen Werthe der Brechungsexponenten sind aus den Messungen von Mascart und von M. de Lépinay (vgl. die Tabellen von Landolt und Börnstein) durch graphische Interpolation gewonnen und dürfen für den vorliegenden Fall als hinreichend sicher angesehen werden. Wie die unter v angegebenen, meist recht geringen Abweichungen zwischen Beobachtung und Rechnung zeigen, stellt die Carvallo'sche Formel mit den oben angegebenen Constanten die Beobachtungen im sichtbaren Spectrum befriedigend dar, und zwar ist der Gang der Abweichungen v fast vollkommen identisch mit dem bei der viergliedrigen Boltzmann'schen Formel vorhandenen (vgl. Tabelle p. 347), nur beim letzten Werthe ($\lambda = 405$) tritt eine etwas grössere Differenz auf. Die Extrapolation ergiebt auch für die infrarothen und einen Theil des ultravioletten Spectrums einiger-

maassen brauchbare Zahlen (vgl. die Tabelle), immerhin überwiegen die Abweichungen, namentlich am Ende des ultravioletten Spectrums, die Beobachtungsfehler sicher noch beträchtlich. Auch ein Versuch mit der von Dongier[1]) modificirten Carvallo'schen Formel

$$\varphi = \frac{11{,}976\, n^2 - 21{,}027}{10^6 \cdot \lambda^2} + \frac{0{,}3708}{10^6 \cdot (\lambda - 0{,}0032)^3},$$

die hauptsächlich zur Bestimmung der Drehung im infrarothen Theil des Spectrums bestimmt ist, liefert für die übrigen Theile des Spectrums keine günstigeren Resultate. Zudem haben beide Formeln, von Carvallo und von Dongier, für den praktischen Gebrauch den Nachtheil, dass sie die Kenntniss der Brechungsquotienten erfordern.

Ein bei weitem besseres Resultat erhielt ich, als ich meine eigenen Beobachtungen für das sichtbare Spectrum direct mit einer Anzahl der Beobachtungen von Carvallo, Soret und Sarasin verband und diese sämmtlichen Beobachtungen nach der Boltzmann'schen Formel mit Hülfe der Methode der kleinsten Quadrate ausglich; ich wählte hierzu zwei Beobachtungen im infrarothen und drei im ultravioletten Spectrum aus, die mir besonders sicher erschienen, und ertheilte denselben die ihnen nach meiner Ansicht zukommenden Gewichte, wie sie sich in der ersten Columne der folgenden Tabelle angegeben finden. Für ein so ausgedehntes Spectralgebiet reichen wenige Constanten nicht aus; bei der Bestimmung von vier bez. fünf Constanten ergeben sich folgende Ausdrücke für die Drehung[2]):

$$\varphi = \frac{7{,}11318}{10^6 \cdot \lambda^2} + \frac{0{,}152461}{10^{12} \cdot \lambda^4} - \frac{0{,}0014269}{10^{18} \cdot \lambda^6} + \frac{0{,}00010626}{10^{24} \cdot \lambda^8}$$

und

$$\varphi = \frac{7.08114}{10^6 \cdot \lambda^2} + \frac{0{,}173321}{10^{12} \cdot \lambda^4} - \frac{0{,}0056761}{10^{18} \cdot \lambda^6} + \frac{0{,}00042255}{10^{24} \cdot \lambda^8} - \frac{0{,}0000075338}{10^{30} \cdot \lambda^{10}}.$$

Die mit Hülfe dieser beiden Formeln berechneten Drehungswerthe finden sich in der folgenden Tabelle mit den thatsächlich beobachteten Werthen zusammengestellt. Während bei der Ausgleichung mit vier Constanten die Fehler v noch einen Gang aufweisen, ist derselbe bei der Ausgleichung mit fünf

1) Dongier, Compt. rend. **125**. p. 228. 1897.

2) λ = Wellenlänge in mm.

Beobachter	Gewicht	Wellenlänge in $\mu\mu$	Drehung pro mm (Beob.)	Formel mit 4 Const. Drehung pro mm (Rechn.)	Formel mit 4 Const. v = B.-R.	Formel mit 5 Const. Drehung pro mm (Rechn.)	Formel mit 5 Const. v = B.-R.
Carvallo	1	1770	2,28°	2,29°	−0,01°	2,28°	0°
„	1	1080	6,18	6,21	−0,03	6,20	−0,02
Gumlich	6	670,82	16,535	16,547	−0,012	16,539	−0,004
„	6	656,305	17,313	17,321	— 8	17,315	— 2
„	10	589,318	21,720	21,719	+ 1	21,719	+ 1
„	6	579,049	22,546	22,541	+ 5	22,542	+ 4
„	6	576,945	22,718	22,716	+ 2	22,716	+ 2
„	8	546,097	25,532	25,526	+ 6	25,530	+ 2
„	3	508,606	29,724	29,718	+ 6	29,724	0
„	3	491,641	31,967	31,968	− 1	31,975	— 8
„	3	480,009	33,667	33,665	+ 2	33,672	— 5
„	4	435,856	41,548	41,542	+ 6	41,544	+ 4
„	1	404,678	48,930	48,943	— 13	48,934	— 4
Soret u. Sarasin	$^1/_2$	344,06	70,588	70,650	— 62	70,593	— 5
„ „ „	$^1/_3$	274,67	121,056	121,028	+ 28	121,054	+ 2
„ „ „	$^1/_4$	219,35	220,711	220,714	— 3	220,711	0
Carvallo		2140	1,60			1,55	+0,05
Dongier		1820	2,22			2,15	+ 7
Carvallo		1450	3,43			3,41	+ 2
Dongier		1040	6,66			6,69	+ 3
Soret u. Sarasin		372,62	58,885			58,861	+0,024
„ „ „		336,00	74,581			74,567	+ 14
„ „ „		328,58	78,589			78,543	+ 46
„ „ „		257,13	143,248			143,262	— 14

Constanten verschwunden, und die in die Ausgleichung einbegriffenen Werthe werden vom Infraroth bis zum Ultraviolett überraschend gut dargestellt. Um die Formel an einigen nicht in die Ausgleichung einbezogenen Werthen zu prüfen, sind unter dem Strich der Tabelle noch einige für Infraroth und Ultraviolett nach der fünfgliedrigen Formel berechnete Drehungen mit den beobachteten verglichen. Die Abweichungen v übersteigen auch hier wohl kaum die mit Rücksicht auf die Schwierigkeit der Messung sowohl von λ wie von φ im unsichtbaren Spectrum zu erwartenden Beobachtungsfehler. Mit

Rücksicht hierauf wird man sagen dürfen, dass durch die fünfgliedrige Formel die Rotationsdispersion des Quarzes für das gesammte Spectrum von $\lambda = 2\,\mu$ bis zu $\lambda = 0{,}2\,\mu$ recht befriedigend dargestellt wird.

II. Temperaturcoefficient des Quarzes.

Die Frage, ob und inwieweit der Temperaturcoefficient des Quarzes von der Wellenlänge des Lichtes abhängt, ist in vollkommen befriedigender Weise noch nicht gelöst. V. v. Lang[1]) hatte mittels der Broch'schen Methode für die Abhängigkeit der Drehung von der Temperatur die Beziehung

$$\varphi_t = \varphi_0 (1 + 0{,}000149\, t)$$

gefunden, wobei φ_0 die Drehung bei 0° bedeutet. Die Messungen waren nur bei zwei Temperaturen von ca. 20° und 100° ausgeführt worden, sie lassen also das etwaige Vorhandensein eines quadratischen Gliedes ungewiss; andererseits waren drei verschiedene Lichtarten dazu benutzt worden, nämlich Li_α, *Na* und *Tl*, und zwar ergaben sich im einzelnen hierbei die Werthe:

$$Li\colon\ \varphi_t = \varphi_0 (1 + 0{,}000149\, t)$$
$$Na\colon\ \varphi_t = \varphi_0 (1 + 0{,}000144\, t)$$
$$Tl\colon\ \varphi_t = \varphi_0 (1 + 0{,}000153\, t).$$

Da die wahrscheinlichen Fehler der einzelnen Werthe für diese Temperaturcoefficienten, $\pm\, 0{,}0_5 5$ und $0{,}0_5 4$, ebenso gross sind, wie die Abweichungen der drei für die verschiedenen Lichtarten gefundenen Ausdrücke von ihrem Mittelwerth, so kommt der Verf. zu dem Schlusse, dass der Temperaturcoefficient von der Wellenlänge des Lichtes *nicht* abhängt. Auch Sohncke[2]) fand für verschiedene Wellenlängen den gleichen Temperaturcoefficient, doch sind seine Messungen noch mit etwas grösserer Unsicherheit behaftet, als diejenigen v. Lang's. Im Gegensatze hierzu zogen Soret und Sarasin[3]) aus ihren Beobachtungen den Schluss, dass der Temperaturcoefficient mit abnehmender Wellenlänge wachse und dass er im Ultraviolett zwischen 0° und 20° etwa den Werth 0,000179 habe. Es war

1) V. v. Lang, Sitzungsber. d. k. Gesellsch. d. Wissensch. zu Wien **71.** p. 707. 1875.

2) Sohncke, Wied. Ann. **3.** p. 516. 1878.

3) Soret u. Sarasin, l. c. p. 111.

daher von Interesse, diese Frage wenigstens für einige Wellenlängen des sichtbaren Spectrums einer erneuten Prüfung zu unterziehen, umsomehr, als gerade diese Untersuchung beträchtlich grösseren Schwierigkeiten begegnet und demgemäss wesentlich unsicherer ist, als die Bestimmung einer Drehung bei gewöhnlicher Temperatur.

Um eine möglichst dicke Quarzsäule verwenden zu können, wurde mit der Platte S_{24} noch eine andere von ca. 14,6 mm Dicke verbunden; dieselbe war zwar nicht vollkommen planparallel und besass einen Axenfehler von ca. $0^0\,30'$, doch war dies für den in Betracht kommenden Zweck nicht besonders störend. Zu den Beobachtungen diente der oben beschriebene Polarisationsapparat. Die Messungen erstreckten sich auf das Temperaturintervall ($0^0 : 100^0$), und zwar wurde die Quarzsäule in einem Wasserbade erwärmt. Dies letztere bestand aus einem starken, eisernen Kasten von ca. 5 l Inhalt, der an beiden Enden mit Spiegelglasscheiben verschlossen war. Die Quarzplatten wurden von einem Halter getragen, der den Deckel des Bades durchsetzte und in einem auf dem Deckel ruhenden Dreifuss endigte. Bei den Nullpunktsbeobachtungen schob man den ganzen Dreifuss mit den Quarzplatten im Wasser soweit zur Seite, dass das Licht am Halter vorbei passiren konnte. Vor der Füllung des Gefässes wurden die Platten mittels Gauss'schen Oculars senkrecht zum Strahlengange ausgerichtet und nach der Entleerung nochmals controlirt; solange sich die Platten im Wasser befanden, war die Anwendung der Gauss'schen Justirungsmethode nicht anwendbar, da die Intensität des reflectirten Lichtes dann nicht mehr ausreichte. Die Erwärmung des Bades erfolgte durch direct untergesetzte Flammen unter fortwährendem Rühren mit einem breiten, durchbrochenen Rührer.

Wegen der starken Absorption durch das Wasserbad konnte nur Licht von bedeutender Intensität verwendet werden; es eignete sich hierzu die rothe Wasserstofflinie $\lambda = 656\,\mu\mu$, sowie eine der gelben, die grüne und die blaue Quecksilberlinie ($\lambda = 579$, 546 und $436\,\mu\mu$), immerhin war bei der rothen und der blauen Linie die Lichtstärke so gering, dass man sich mit grossem Halbschatten und dementsprechend geringerer Empfindlichkeit begnügen musste. Misslich war ferner die

Schlierenbildung im Wasser, die bei höheren Temperaturen auch durch starkes Rühren nicht völlig beseitigt werden konnte; sie machte sich namentlich bei den Beobachtungen mit der gelben Quecksilberlinie ($\lambda = 579\,\mu\mu$) bemerkbar. Die letztere liegt nämlich so nahe an der zweiten gelben Linie ($\lambda = 577\,\mu\mu$), dass es an sich schon schwierig ist, sie vollständig durch Diaphragma und Ocularspalt auszuschneiden; durch die auftretenden Strömungen bez. Schlierenbildungen im Wasser wurde nun, wie beim Toepler'schen Schlierenapparat, das Licht bald nach der einen, bald nach der anderen Seite hin abgelenkt. Um also sicher zu sein, dass nicht auch Licht von der Wellenlänge $\lambda = 577\,\mu\mu$ an der Drehung betheiligt sei, musste nicht nur eine möglichst starke Dispersion angewendet, sondern auch der leuchtende Spalt sehr schmal gestellt werden, was wiederum die Empfindlichkeit stark beeinträchtigte. Immerhin gelang es bei grosser Vorsicht auch hier, das fremde Licht genügend abzublenden.

Zur Erzielung einer Temperatur von nahe 0^0 wurde das Wasserbad mit einem vorne und hinten offenen Zinkkasten umgeben, der mit gestossenem Eise angefüllt wurde, da das Einbringen von Eis in das Bad selbst ein sofortiges Beschlagen der Glasfenster zur Folge gehabt hätte. Bei der gewählten Anordnung war dies wenigstens so weit vermindert, dass sich die Scheiben durch Abwaschen mit Kalilauge hinreichend lange durchsichtig halten liessen.

Die Temperatur wurde mit einem dicht neben der Quarzsäule eingesenkten Thermometer gemessen und der Correction wegen des herausragenden Fadens Rechnung getragen. Meist gelang es, durch Regulirung der Heizflammen die Temperatur hinreichend lange constant zu halten, andernfalls wurde bei steigender *und* bei fallender Temperatur beobachtet und der Mittelwerth in Rechnung gesetzt. Die folgende Tabelle giebt nun eine Uebersicht über die bei den angeführten Temperaturen beobachteten Drehungswerthe; die letzte Columne enthält direct den Temperaturcoefficient α für das betreffende Temperaturintervall, wie er sich aus der Gleichung

$$\varphi_2 = \varphi_1 [1 + \alpha (t_2 - t_1)]$$

ergiebt. Es zeigt sich sofort, dass der Temperaturcoefficient

λ	t	Δt	φ	$\Delta \varphi$	$\alpha = \frac{\Delta \varphi}{\varphi . \Delta t}$
656 $\mu\mu$	0,70		667,788		
		17,64		1,596	0,000136
	18,34		669,384		
		28,33		2,781	0,000147
	46,67		672,165		
		27,11		2,713	0,000150
	73,78		674,878		
		25,81		2,860	0,000166
	99,59		677,738		
579 $\mu\mu$	1,02		869,739		
		17,51		2,028	0,000133
	18,53		871,767		
		28,13		3,514	0,000144
	46,66		875,281		
		25,83		3,402	0,000152
	72,49		878,683		
		27,01		3,929	0,009167
	99,50		882,612		
546 $\mu\mu$	1,13		985,394		
		17,37		2,306	0,000135
	18,70		987,700		
		29,62		4,121	0,000141
	48,32		991.821		
		24,79		3,659	0,000149
	73,11		995,480		
		26,34		4,281	0,000164
	99,45		999,761		
436 $\mu\mu$	1,48		1602,916		
		17,32		3,741	0,000135
	18,80		1606,657		
		27,97		6,586	0,000147
	46,77		1613,243		
		27,42		7,017	0,000160
	74,19		1620,260		
		25,42		6,734	0,000165
	99,61		1626,994		

keine Constante ist, sondern mit der Temperatur zunimmt. Die Drehung ist also nicht durch eine lineare, sondern minde-

stens durch eine quadratische Formel von der Form

$$\varphi_t = \varphi_0 [1 + \alpha t + \beta t^2]$$

auszudrücken, in welcher α und β Constanten bezeichnen, die aus den beobachteten Werthen nach der Methode der kleinsten Quadrate ermittelt wurden. Um hierbei grosse Zahlen zu vermeiden, subtrahirte man auf beiden Seiten der obigen Gleichung einen nahe an φ_0 liegenden Werth φ und setzte:

$$(\varphi_t - \varphi) = (\varphi_0 - \varphi) + \alpha . \varphi_0 . t + \beta . \varphi_0 . t^2 = x + y . t + z . t^2;$$

es ist somit

$$\varphi_0 = \varphi + x; \quad \alpha = \frac{y}{\varphi_0}; \quad \beta = \frac{z}{\varphi_0}.$$

In der folgenden Tabelle sind die auf hundertstel Grade abgerundeten, beobachteten Werthe $[\varphi_t - \varphi]$, die mit Hülfe der gefundenen Constanten α und β berechneten Werthe (R) und die Abweichungen beider (v) zusammengestellt; weiter finden sich darin die für die verschiedenen Wellenlängen ermittelten Werthe von α und β, sowie die hieraus berechneten *mittleren* Temperaturcoefficienten für das Temperaturintervall $[0^0 : 100^0]$. Die aus den Einzelausgleichungen folgenden wahrscheinlichen Fehler der Coefficienten α und β sind von der Ordnung: $r_\alpha = \pm 0{,}0_5 2$; $r_\beta = \pm 0{,}0_7 2$; thatsächlich stimmen dieselben mit den Abweichungen der einzelnen Coefficienten von deren Mittelwerth überein, sodass also die relativ kleinen Unterschiede der Temperaturcoefficienten schon durch die Beobachtungsfehler allein erklärt werden. Ein Urtheil darüber, ob die gefundenen Differenzen etwa noch von der Wellenlänge des angewandten Lichtes abhängen, lässt sich auch aus der Zusammenstellung der *mittleren* Temperaturcoefficienten zwischen 0^0 und 100^0 gewinnen. Die Abweichungen der einzelnen Werthe vom Mittel sind nur gering und zeigen keinen ausgesprochenen Gang, wenn auch die Werthe für die dem rothen Ende näher liegenden Strahlen etwas kleiner sind, als für das blaue Licht. Eine Aenderung des Temperaturcoefficienten mit der Wellenlänge war somit für Strahlen des sichtbaren Spectrums *nicht* nachzuweisen und könnte, falls sie doch vorhanden wäre, jedenfalls nur sehr gering sein; ob dieser Schluss auch für die ultravioletten Strahlen noch gültig ist, muss dahingestellt bleiben.

$\lambda = 656$				$\lambda = 579$				$\lambda = 546$				$\lambda = 436$			
$(\varphi_t - \varphi)$ B.	R.	$v =$ B.-R.	v'	$(\varphi_t - \varphi)$ B.	R.	$v =$ B.-R.	v'	$(\varphi_t - \varphi)$ B.	R.	$v =$ B.-R.	v'	$(\varphi_t - \varphi)$ B.	R.	$v =$ B.-R.	v'
−2,21	−2,21	0	0	− 0,26	− 0,25	−0,01	−0,01	−4,61	−4,59	−0,02	−0,02	− 7,08	− 7,12	+0,04	+0,04
−0,62	−0,60	−0,02	+0,01	+ 1,77	+ 1,77	0	− 3	−2,30	−2,33	+ 3	− 2	− 3,34	− 3,30	− 4	+ 4
+2,17	+2,13	+ 4	+ 8	+ 5,28	+ 5,25	+ 3	− 4	+1,82	+1,80	+ 2	− 11	+ 3,24	+ 3,27	− 3	+ 17
+4,88	+4,92	− 4	− 1	+ 8,68	+ 8,71	− 3	− 10	+5,48	+5,52	− 4	− 23	+10,26	+10,19	+ 7	+ 40
+7,74	+7,73	+ 1	+ 1	+12,61	+12,60	+ 1	− 4	+9,76	+9,74	+ 2	− 22	+16,99	+17,02	− 3	+ 41

	α		β		$M[0° : 100°]$	
$\lambda = 656$	$0{,}0_8 1333$	+ 23	$0{,}0_6 172$	− 23	$0{,}0_8 1505$	0
$\lambda = 579$	1285	− 25	215	+ 20	1500	− 5
$\lambda = 546$	1282	− 28	199	+ 4	1481	− 24
$\lambda = 436$	1338	+ 28	195	0	1533	+ 28
	1310		195		1505	

Im Mittel ergiebt sich somit für die Abhängigkeit der Drehung von der Temperatur im sichtbaren Spectrum der Ausdruck:

$$\varphi_t = \varphi_0 [1 + 0{,}0_3 131\, t + 0{,}0_6 195\, t^2].$$

Die Differenzen zwischen den mit diesem Mittelwerthe berechneten und den beobachteten Zahlen sind in der vorstehenden Tabelle unter v' aufgeführt.

Für kleinere Temperaturintervalle, etwa bei der Reduction der bei Zimmertemperatur ausgeführten Beobachtungen auf eine mittlere Temperatur von 20°, genügt ein linearer Ausdruck vollkommen; derselbe ergiebt sich aus der quadratischen Formel zu $\varphi_{20} = \varphi_t [1 + 0{,}0_3 14 (20^0 - t^0)]$, während ich früher[1]) mit Natriumlicht für das Temperaturintervall $0^0 : 28^0$ gefunden hatte: $\varphi_{20} = \varphi_t [1 + 0{,}0_3 147 (20 - t)]$.

Zum Schlusse möge noch eine kurze Zusammenstellung der hauptsächlichsten bisherigen Bestimmungen des Temperaturcoefficienten folgen; es fand

v. Lang[2]	f. d. Temp. Inter.	20^0—100^0:	$\varphi = \varphi_0 (1 + 0{,}0_3 149\, t)$
Joubert[3]	„ „ „ „	0 —100	$\varphi = \varphi_0 (1 + 0{,}0_3 149\, t)$
„	„ „ „ „	0 —350	$\varphi = \varphi_0 (1 + 0{,}0_3 182\, t)$
Sohncke[4]	„ „ „ „	15 — 72	$\varphi = \varphi_0 (1 + 0{,}0_3 124\, t)$
„	„ „ „ „	23 —100	$\varphi = \varphi_0 (1 + 0{,}0_3 148\, t)$
„	„ „ „ „	15 —173	$\varphi = \varphi_0 (1 + 0{,}0_4 999 t + 0{,}0_6 318 t^2)$
Le Chatelier[5]	„ „ „ „	0°—570	$\varphi = \varphi_0 (1 + 0{,}0_4 96 t + 0{,}0_6 217\, t^2)$

Aus den beiden Joubert'schen Beobachtungen ergiebt sich durch Rechnung noch die Beziehung:

$$\varphi = \varphi_0 (1 + 0{,}0_3 1358\, t + 0{,}0_6 132\, t^2),$$

die mit der von mir oben abgeleiteten Gleichung befriedigend übereinstimmt; dasselbe gilt von den Resultaten von v. Lang und dem einen von Sohncke, während die übrigen Abweichungen ziemlich beträchtlich sind.

---

1) Gumlich, l. c. p. 235.

2) v. Lang, Sitzungsber. d. k. Gesellschaft der Wissensch. zu Wien (2) **71.** p. 707. 1875 und (2) **74.** p. 209. 1876.

3) Joubert, Compt. rend. **87.** p. 497. 1878.

4) Sohncke, Wied. Ann. **3.** p. 516. 1878.

5) Le Chatelier, Compt. rend. **109.** p. 244. 1889.

Resultat: Die Drehung der Polarisationsebene des Lichtes durch den Quarz lässt sich für das *sichtbare* Spectrum darstellen durch die Formel:

$$\varphi = \frac{7{,}10014}{10^6 \cdot \lambda^2} + \frac{0{,}157892}{10^{12} \cdot \lambda^4} - \frac{0{,}0013039}{10^{18} \cdot \lambda^6},$$

die hierdurch gegebenen Werthe dürften für den mittleren Theil des Spectrums etwa bis auf $0{,}005^0$, für die beiden Enden bis auf $0{,}01^0$ richtig sein.

Für das gesammte Spectrum von $\lambda = 0{,}002$ mm bis zu $\lambda = 0{,}002$ mm gilt die Formel:

$$\varphi = \frac{7{,}08114}{10^6 \cdot \lambda^2} + \frac{0{,}173321}{10^{12} \cdot \lambda^4} - \frac{0{,}0056761}{10^{18} \cdot \lambda^6} + \frac{0.00042255}{10^{24} \cdot \lambda^8} - \frac{0{,}0000075338}{10^{30} \cdot \lambda^{10}}.$$

Diese wird für das sichtbare Spectrum ungefähr ebenso genau sein, wie die voranstehende dreigliedrige Formel; für das infrarothe und ultraviolette Ende dürften die Fehler $0{,}1^0$ kaum übersteigen.

Eine Abhängigkeit des Temperaturcoefficienten des Quarzes von der Wellenlänge hat sich für die Wellenlängen $\lambda = 656\,\mu\mu$ bis $\lambda = 436\,\mu\mu$ *nicht* nachweisen lassen. Im Temperaturintervall $(0^0 : 100^0)$ wird die Abhängigkeit der Drehung von der Temperatur dargestellt durch die quadratische Formel:

$$\varphi_t = \varphi_0 [1 + 0{,}0_3131\, t + 0{,}0_6195\, t^2],$$

in der Nähe von 20^0 durch die lineare Formel:

$$\varphi_{20} = \varphi_t [1 + 0{,}0_3 14\,(20^0 - t^0)].$$

(Eingegangen 11. Januar 1898.)

11. *Ein einfacher Fall der transversalen Schwingung einer rechteckigen elastischen Platte; von C. Zeissig.*

(Hierzu Taf. I u. II.)[1]

Für transversal schwingende rechteckige elastische Platten mit *freien* Rändern ist bis jetzt eine Integration der Differentialgleichung noch nicht gelungen. Für rechteckige Platten mit *festen* Rändern ist die Integration wohl möglich, für diesen Fall lassen sich aber Beobachtungen nicht anstellen. Es hat Herr Prof. W. Voigt[2]) die Bemerkung gemacht, dass, wenn zwei Gegenkanten einer rechteckigen Platte *frei*, die zwei anderen aber in bestimmter Weise *festgehalten* sind, die Integration durchführbar ist und gleichzeitig sich dieser Fall praktisch verwirklichen lässt. *Man schärfe zwei Gegenkanten einer rechteckigen Platte keilförmig zu und klemme die Platte mit diesen Kanten zwischen zwei feste Wände, sodass die Punkte dieser Kanten an transversalen Verschiebungen verhindert sind, aber Drehungen der Platte um diese Kanten stattfinden können; lässt man zugleich die beiden anderen Gegenkanten frei*, so hat man eine Befestigungsart, bei der die Erregung dauernder Schwingungen ausführbar ist und die ausserdem eine strenge theoretische Behandlung zulässt. Die Durchführung dieses besonderen Problems der transversalen Schwingung einer rechteckigen Platte ist die Aufgabe der vorliegenden Arbeit.

Die von Herrn Voigt bereits durchgeführte Integration der Hauptgleichung ist im folgenden ersten Paragraphen zunächst im Auszug wiedergegeben.

---

1) Die Tafeln wurden uns von dem Hrn. Verfasser freundlichst geliefert.

2) W. Voigt, Bemerkungen zu dem Problem der transversalen Schwingungen rechteckiger Platten, Gött. Nachr. Nr. 6. 1893.

Erster Theil.

Theoretische Behandlung des Problems.

§ 1. Aufstellung der Gleichungen. Integration.

Es werde ein rechtwinkliges Coordinatensystem zu Grunde gelegt, dessen XY-Ebene in der Mittelfläche der rechteckigen Platte liege. Die Axen X und Y des Coordinatensystems seien parallel den beiden freien bez. den beiden geklemmten Kanten der Platte, und der Coordinatenanfang sei in die Mitte der einen geklemmten Kante gelegt (vgl. Fig. 1). Bezeichnet man mit w die transversale Verrückung, so ist die Hauptgleichung für das Innere der Platte[1]) unter Annahme stationären Zustandes

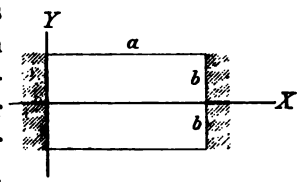


Fig. 1.

$$\frac{\partial^2 w}{\partial t^2} + D^2 \frac{c^2 - c_1^2}{12\, c\, s}\left(\frac{\partial^4 w}{\partial x^4} + 2\frac{\partial^2 w}{\partial x^2}\frac{\partial^2 w}{\partial y^2} + \frac{\partial^4 w}{\partial y^4}\right) = 0.$$

Hierin bedeutet D die Dicke der Platte, s die Dichte ihrer Substanz, c und c_1 die Elasticitätsconstanten derselben. Setzt man abgekürzt

$$k^2 = D^2 \cdot \frac{c^2 - c_1^2}{12\, c\, s}, \tag{1}$$

so schreibt sich die Hauptgleichung einfacher

$$\frac{\partial^2 w}{\partial t^2} + k^2 \Delta\Delta w = 0. \tag{2}$$

Diese partielle Differentialgleichung gilt allgemein für ebene Platten, jedoch ist sie unter der Annahme abgeleitet worden, dass die Dicke der Platte unendlich klein gegenüber ihren Querdimensionen sei.

Die Länge der Platte in der Richtung der X-Axe sei a, in der Richtung der Y-Axe $2b$. Dann sind die festen Kanten der Platte gegeben durch $x = 0$ und $x = a$, und dort gilt

$$\begin{cases} w = 0 \\ \dfrac{\partial^2 w}{\partial x^2} = 0, \end{cases} \tag{3}$$

1) Vgl. Kirchhoff, Crelle's Journal **40.** p. 40 1850 oder W. Voigt, Compend. der theor. Phys. **1.** p. 451.

welche letztere Gleichung aussagt, dass keine Drehungsmomente um die Kanten $x = 0$ und $x = a$ bestehen können, da eben die Platte um diese Kanten drehbar befestigt ist.

Für die freien Kanten $y = +b$ und $y = -b$ gilt

$$(4) \qquad \begin{cases} (c + c_1)\frac{\partial^2 w}{\partial y^2} + c_1 \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} = 0 \\ (c + c_1)\frac{\partial^2 w}{\partial y^2} + (2c + c_1)\frac{\partial^3 w}{\partial x^2 \partial y} = 0. \end{cases}$$

Durch den Ansatz

$$w = v \sin \frac{2\pi t}{T} \sin px$$

wird sogleich den beiden Randbedingungen (3) genügt. Dabei ist unter v eine Function von y allein verstanden; T bedeutet die Dauer einer Schwingung der Platte und p ist definirt durch

$$(5) \qquad p = \frac{h\pi}{a},$$

wobei h eine der ganzen Zahlen 1, 2, 3 ... ist.

Wird der Ansatz für w in die Hauptgleichung (2) eingesetzt, so folgt für die Function v die Gleichung

$$-\left(\frac{2\pi}{T}\right)^2 v + k^2\left(\frac{\partial^4 v}{\partial y^4} - 2\frac{\partial^2 v}{\partial y^2}p^2 + vp^4\right) = 0$$

welche sich, wenn man einführt

$$(6) \qquad r^2 = \frac{2\pi}{Tkp^2}$$

auch schreibt

$$\frac{\partial^4 v}{\partial y^4} - 2p^2\frac{\partial^2 v}{\partial y^2} + v(p^4 - p^4 r^4) = 0.$$

Diese Differentialgleichung wird integrirt durch

$$v = e^{qy},$$

wobei $$(q^2 - p^2)^2 = p^4 r^4$$

oder

$$(7) \qquad q = \pm p\sqrt{1 \pm r^2}.$$

q hat also 4 Wurzelwerthe. Diese 4 Wurzeln sind solange reell, als r^2 kleiner als 1 ist. Ist r^2 grösser als die Einheit, so werden zwei der Wurzeln rein imaginär. Dieser Unterscheidung entsprechend sind zwei Gestalten particulärer Lö-

sungen v zu betrachten, welche sich nach Einführung hyperbolischer Functionen folgendermaassen schreiben:

1. Fall. $0 < r^2 < 1$

$$(8) \quad \begin{cases} v' = A' \mathfrak{Cof}(yp\sqrt{1+r^2}) + B' \mathfrak{Cof}(yp\sqrt{1-r^2}) \\ \quad + C' \mathfrak{Sin}(yp\sqrt{1+r^2}) + D' \mathfrak{Sin}(yp\sqrt{1-r^2}) \end{cases}$$

2. Fall. $1 < r^2 < \infty$

$$(9) \quad \begin{cases} v = A \mathfrak{Cof}(yp\sqrt{r^2+1}) + B\cos(yp\sqrt{r^2-1}) \\ \quad + C\mathfrak{Sin}(yp\sqrt{r^2+1}) + D\sin(yp\sqrt{r^2-1}) \end{cases}$$

$A'\,B'\,C'\,D'$ und $A\,B\,C\,D$ sind Constante. Zu ihrer Bestimmung dienen die Grenzbedingungen (4), welche bis jetzt noch nicht erfüllt sind. Da die Ausdrücke für v' und v Glieder, welche in Bezug auf y gerade, und Glieder, welche ungerade sind, enthalten, werden sich die Grenzgleichungen (4) nach Einführung der Ausdrücke v' und v in je zwei Theile spalten, die sich beim Zeichenwechsel von y verschieden verhalten; der eine Theil wird ungeändert bleiben, der andere das Vorzeichen mit y wechseln. Nach den Grenzbedingungen soll die Summe der beiden Theile sowohl für $y = +b$, als für $y = -b$ verschwinden. Das kann aber nur geschehen, wenn jeder Theil für sich zu Null wird; also müssen die Grenzbedingungen (4) getrennt durch die *geraden* Glieder in den Ausdrücken v' und v

$$(10) \quad \begin{cases} v_1' = A' \mathfrak{Cof}(yp\sqrt{1+r^2}) + B' \mathfrak{Cof}(yp\sqrt{1-r^2}) \\ v_1 = A\mathfrak{Cof}(yp\sqrt{r^2+1}) + B\cos(yp\sqrt{r^2-1}) \end{cases}$$

und durch die *ungeraden* Glieder

$$(11) \quad \begin{cases} v_2' = C' \mathfrak{Sin}(yp\sqrt{1+r^2}) + D' \mathfrak{Sin}(yp\sqrt{1-r^2}) \\ v_2 = C\mathfrak{Sin}(yp\sqrt{r^2+1}) + D\sin(yp\sqrt{r^2-1}) \end{cases}$$

erfüllt werden. Diese Zerlegung von v' und v in

$$v' = v_1' + v_2'$$
$$v = v_1 + v_2$$

führt also zu vier verschiedenen Gleichungspaaren, je nachdem v_1', v_2', v_1 oder v_2 in die Grenzgleichungen (4) eingesetzt wird.

Das Einsetzen der Lösung v_1' ergiebt:

$$(12)\quad \begin{cases} A'\left((c+c_1)r^2+c\right)\mathfrak{Cof}\left(pb\sqrt{1+r^2}\right) \\ \qquad -B'\left((c+c_1)r^2-c\right)\mathfrak{Cof}\left(pb\sqrt{1-r^2}\right)=0 \\ A'\left((c+c_1)r^2-c\right)\sqrt{1+r^2}\,\mathfrak{Sin}\left(pb\sqrt{1+r^2}\right) \\ \qquad -B'\left((c+c_1)r^2+c\right)\sqrt{1-r^2}\,\mathfrak{Sin}\left(pb\sqrt{1-r^2}\right)=0 \end{cases}$$

Das Einsetzen der Lösung v_2' ergiebt:

$$(13)\quad \begin{cases} C'\left((c+c_1)r^2+c\right)\mathfrak{Sin}\left(pb\sqrt{1+r^2}\right) \\ \qquad -D'\left((c+c_1)r^2-c\right)\mathfrak{Sin}\left(pb\sqrt{1-r^2}\right)=0 \\ C'\left((c+c_1)r^2-c\right)\sqrt{1+r^2}\,\mathfrak{Cof}\left(pb\sqrt{1+r^2}\right) \\ \qquad -D'\left((c+c_1)r^2+c\right)\sqrt{1-r^2}\,\mathfrak{Cof}\left(pb\sqrt{1-r^2}\right)=0 \end{cases}$$

Das Einsetzen der Lösung v_1 ergiebt:

$$(14)\quad \begin{cases} A\left((c+c_1)r^2+c\right)\mathfrak{Cof}\left(pb\sqrt{r^2+1}\right) \\ \qquad -B\left((c+c_1)r^2-c\right)\cos\left(pb\sqrt{r^2-1}\right)=0 \\ A\left((c+c_1)r^2-c\right)\sqrt{r^2+1}\,\mathfrak{Sin}\left(pb\sqrt{r^2+1}\right) \\ \qquad +B\left((c+c_1)r^2+c\right)\sqrt{r^2-1}\,\sin\left(pb\sqrt{r^2-1}\right)=0 \end{cases}$$

Das Einsetzen der Lösung v_2 ergiebt:

$$(15)\quad \begin{cases} C\left((c+c_1)r^2+c\right)\mathfrak{Sin}\left(pb\sqrt{r^2+1}\right) \\ \qquad -D\left((c+c_1)r^2-c\right)\sin\left(pb\sqrt{r^2-1}\right)=0 \\ C\left((c+c_1)r^2-c\right)\sqrt{r^2+1}\,\mathfrak{Cof}\left(pb\sqrt{r^2+1}\right) \\ \qquad -D\left((c+c_1)r^2-c\right)\sqrt{r^2-1}\cos\left(pb\sqrt{r^2-1}\right)=0 \end{cases}$$

Aus diesen Gleichungen erhält man zunächst die Constantenverhältnisse $A':B'$, $C':D'$, $A:B$ und $C:D$. Dass sich die Constanten A', B' ... A, B ... selbst nicht bestimmen lassen, sondern nur deren Verhältnisse, ist verständlich, da ja keinerlei Annahme über die Stärke der Erregung der Platte gemacht ist. Ausserdem ergiebt jedes der 4 Gleichungspaare, durch Elimination des bez. Constantenverhältnisses, eine Bestimmungsgleichung für r^2, sodass folgende 4 Bestimmungsgleichungen entstehen:

$$(16)\qquad \left(\frac{(1+c_1/c)r^2+1}{(1+c_1/c)r^2-1}\right)^2\sqrt{\frac{1-r}{1+r^2}}=+\frac{\mathfrak{Tg}\left(pb\sqrt{1+r^2}\right)}{\mathfrak{Tg}\left(pb\sqrt{1-r^2}\right)}$$

$$(17) \qquad \left(\frac{(1+c_1/c)r^2+1}{(1+c_1/c)r^2-1}\right)^2 \sqrt{\frac{1-r^2}{1+r^2}} = +\frac{\mathfrak{Ctg}(pb\sqrt{1+r^2})}{\mathfrak{Ctg}(pb\sqrt{1-r^2})}$$

$$(18) \qquad \left(\frac{(1+c_1/c)r^2+1}{(1+c_1/c)r^2-1}\right)^2 \sqrt{\frac{r^2-1}{r^2+1}} = -\frac{\mathfrak{Tg}(pb\sqrt{r^2+1})}{\mathrm{tg}(pb\sqrt{r^2-1})}$$

$$(19) \qquad \left(\frac{(1+c_1/c)r^2+1}{(1+c_1/c)r^2-1}\right)^2 \sqrt{\frac{r^2-1}{r^2+1}} = +\frac{\mathfrak{Ctg}(pb\sqrt{r^2+1})}{\mathrm{ctg}(pb\sqrt{r^2-1})}$$

Von diesen 4 Gleichungen gelten die ersten beiden für den Fall $0 < r^2 < 1$, die letzten beiden für den Fall $1 < r^2 < \infty$. Die gegebenem p (bez. h) entsprechenden Wurzeln r^2 dieser Gleichungen sind nun zu berechnen.

§ 2. Die Wurzeln der transcendenten Gleichungen 16, 17, 18, 19.

Die Auflösung der in Bezug auf r^2 transcendenten Gleichungen (16), (17), (18), (19) kann durch Entwickelung der hyperbolischen bez. trigonometrischen Functionen erfolgen, oder auch durch die graphische Methode. Hier ist der letztere Weg eingeschlagen, der den Vorzug der guten Uebersichtlichkeit besitzt, vielleicht auch am schnellsten zum Ziele führt. Bei graphischer Auflösung einer Gleichung

$$f'(r^2) = f''(r^2)$$

wird diese zerlegt in 2 Gleichungen

$$f'(r^2) = a$$
$$f''(r^2) = b,$$

für welche zusammen gehörige Werthepaare (r^2, a) bez. (r^2, b) berechnet und eingetragen werden in dasselbe Coordinatensystem, wobei die Axe der a zugleich auch zur Axe der b genommen wird. So entsteht eine der linken Seite der Ausgangsgleichung und eine der rechten Seite derselben zugehörige Curve. Schneiden sich diese beiden Curven, so ist für die Schnittpunkte jedenfalls $a = b$, also die Ausgangsgleichung erfüllt, und die Coordinaten r^2 der Schnittpunkte sind Wurzeln der Gleichung.

Im Folgenden seien zunächst die Curven der *linken Seiten* der Gleichungen (16) bis (19) behandelt. Es liegen nur zwei voneinander verschiedene Fälle vor, da in (16) und (17) links derselbe Ausdruck steht, und ebenso in (18) und (19) der gleiche.

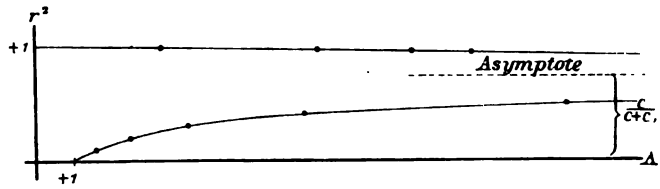


Fig. 2.

Für die Gleichungen (16) und (17) stellt sich die linke Seite durch eine Curve (Fig. 2) dar, die für den Bereich $0 < r^2 < 1$, für den allein die Gleichung gilt, in dem ersten Quadranen verläuft, und die in zwei Aeste getheilt ist. Die Curve beginnt für $r^2 = 0$ in dem Punkte + 1, biegt bei wachsendem r^2 in den ersten Quadranten ein, sich von der Axe der r^2 mehr und mehr entfernend, und nähert sich asymptotisch der Geraden $r^2 = c/(c + c_1)$. Dies ist der erste Theil der Curve. Der zweite Theil hat dieselbe Gerade $r^2 = c/(c + c_1)$ zur Asymptote; es kehrt die Curve also bei weiter wachsendem r^2 aus dem positiv Unendlichen zurück. Sie endigt in dem Punkte $r^2 = 1$ der r^2-Axe, wo sie die Gerade $r^2 = 1$ berührt — da $d(r^2)/da = 0$ für $r^2 = 1$.

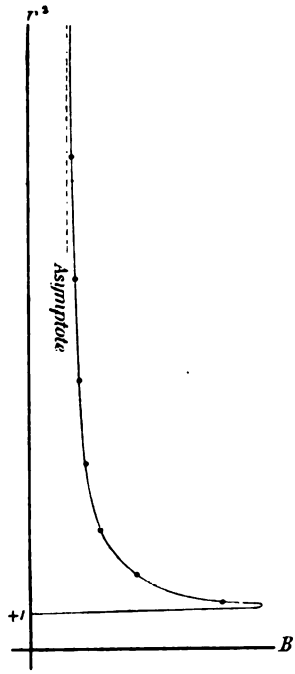


Fig. 3.

Die linke Seite der Gleichung (18) bez. (19) stellt sich durch eine Curve (Fig. 3) dar, welche für den Bereich $1 < r^2 < \infty$ ebenfalls völlig im ersten Quadranten verläuft. Die Curve beginnt im Punkte + 1 der r^2-Axe, woselbst sie die Gerade $r^2 = 1$ berührt. Sie ver-

läuft zunächst nahezu parallel der B-Axe, erreicht ein Maximum, dessen Lage durch das Verhältniss c/c_1 gegeben ist, kehrt dann um und nähert sich asymptotisch einer Parallelen zur Axe der r^2 im Abstande $+1$.

Wir kommen zu den *rechten Seiten* der Gleichungen (16) bis (19). Sie sind sämmtlich von einander verschieden. Während die linken Seiten nur das Verhältniss der Elasticitätsconstanten c/c_1 enthielten, kommt hier das Aggregat pb vor, welches nach (5) eine Abkürzung für $h\pi . b/a$ ist. Da h bei den verschiedenen Einzellösungen ein verschiedenes ist ($h = 1, 2, 3, 4 \ldots$) und auch das Verhältniss a/b sich ändert, sobald ein anderes Plattenformat gewählt wird, sind hier nicht vier bestimmte Curven zu construiren, sondern vier Schaaren von Curven, jede Schaar bedingt durch die verschiedenen h und a/b. Es sei hier zunächst der Curventypus jeder einzelnen Schaar besprochen.

Einfach gestalten sich die Curven für die rechten Seiten der Gleichungen (16) und (17). Sie bestehen aus nur einem Stück, und dieses liegt im ersten Quadranten. Bei (16) ergiebt

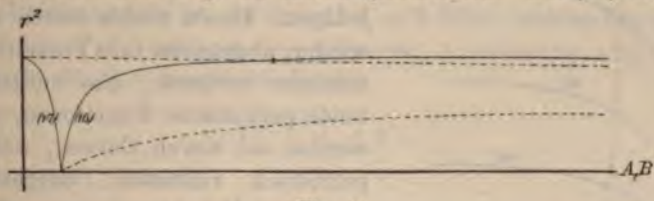


Fig. 4.

sich für die rechte Seite eine Curve (in Fig. 4 mit (16) bezeichnet), welche für $r^2=0$ im Punkte $+1$ beginnt, zunächst steil ansteigt, dann umbiegt und asymptotisch sich der Geraden $r^2 = 1$ nähert. Sie hat mit der Curve, welche die linke Seite derselben Gleichung darstellt (in Fig. 4 gestrichelt eingezeichnet), zwei Punkte gemeinsam. Von diesen ist aber der eine mit der Ordinate $r^2 = 0$ als Lösung auszuschliessen, da $r^2=0$ zu $v_1'=0$ führt, was keine Lösung des Problems liefert. Es bleibt also ein Schnittpunkt übrig, welcher *die einzige Wurzel der Gleichung (16)* darstellt. Er liegt nothwendigerweise zwischen $r^2 = c/(c + c_1)$ und $r^2 = 1$. Für jedes h und jedes Verhältniss a/b ergiebt sich ein bestimmter Wurzelwerth r^2. Er ist kleiner als 1, aber sehr nahe der Einheit gleich, und zwar um so mehr, je grösser h und je kleiner a/b ist.

Die rechte Seite der Gleichung (17) ist reciprok derjenigen der Gleichung (16). Daraus ergiebt sich für diese Gleichung die Curve, die in Fig. 4 mit (17) bezeichnet ist. Sie beginnt für $r^2 = 0$ auch im Einheitspunkte, steigt steil an, wendet sich aber dann nicht für $r^2 = 1$ ins positiv Unendliche, sondern dem Werthe 0 zu. Sie hat wieder zwei Punkte und nur zwei Punkte — welches auch das h und das a/b sein mag — mit der Curve für die linke Seite der Gleichung gemeinsam. Beide Wurzeln, $r^2=0$ und $r^2=1$, sind aber zu verwerfen, da sie beide auf $v_2' = 0$ führen und also keine particuläre Lösung geben. *Die Gleichung (17) liefert demnach keine Wurzeln.*

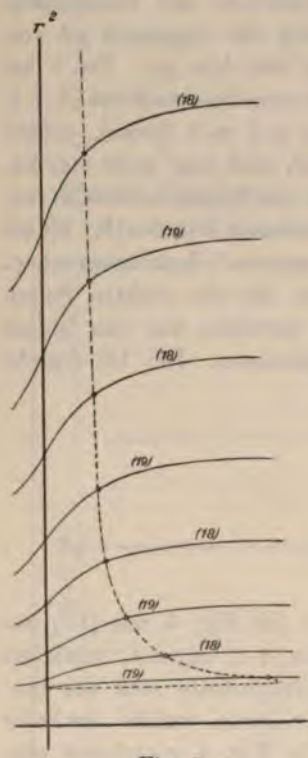


Fig. 5.

Es sind zum Schluss noch die Gleichungen (18) und (19) zu erledigen. Deren rechte Seiten sind wieder, abgesehen vom Vorzeichen, einander reciprok. Sie enthalten beide periodische Functionen, also werden sie durch Curven, welche periodisch verlaufen, dargestellt werden. Die hyperbolische Tangente und Cotangente in diesen Gleichungen ist, je grösser r^2, um so mehr der Einheit gleich, und es ist darum die trigonometrische Tangente bez. Cotangente bei der Darstellung allein bestimmend. Man erhält hier Curven, wie sie sich bei der graphischen Construction einer trigonometrischen Tangente bei wachsendem Argumente ergeben. In Fig. 5 sind gleichzeitig die Curven für (18) und (19) eingezeichnet. Die Asymptoten für die einzelnen Zweige sind Gerade $r^2 = \text{const.}$, und zwar bei Gleichung (18) durch:

$$\frac{h}{a/b}\sqrt{r^2 - 1} = n,$$

bei Gleichung (19) durch:

$$\frac{h}{a/b}\sqrt{r^2-1} = \frac{2n+1}{2}$$

gegeben, wobei $n = 1, 2, 3 \ldots$. Die einzelnen Curvenzweige schneiden die Axe der r^2 in Punkten, welche bei (18) gegeben sind durch:

$$\frac{h}{a/b}\sqrt{r^2-1} = \frac{2n+1}{2}$$

und bei (19) durch:

$$\frac{h}{a/b}\sqrt{r^2-1} = n.$$

Diese Wechselbeziehung von Axenschnittpunkt und Asymptote bei (18) und (19) ist durch die erwähnte Reciprocität bedingt.

Zwischen je zwei aufeinander folgenden Asymptoten schneiden die Zweige einmal die Curve der linken Seiten der Gleichungen, liegt also je eine Wurzel. Deren giebt es demnach bei (18) wie (19) unendlich viele. Die erste Wurzel $r^2 = 1$ der Gleichung (19) ist, da sie auf $v_2 = 0$ führt, auszuschliessen. Je grösser r^2, mit um so grösserer Annäherung sind die Wurzeln für (18) bestimmt durch:

$$\frac{h}{a/b}\sqrt{r^2-1} = n + \frac{3}{4}$$

und für (19) durch:

$$\frac{h}{a/b}\sqrt{r^2-1} = n + \frac{1}{4},$$

denn für diese Werthe wird die rechte Seite der Gleichungen (18) bez. (19) nahe $= 1$, welchem Grenzwerthe für grosse r^2 auch die linken Seiten dieser Gleichungen zustreben. Man erkennt, dass die Wurzeln um so mehr auseinander rücken, je grösser a/b und je kleiner h ist.

Ich habe die graphische Berechnung durchgeführt auf Grund der Annahme über das Verhältniss der Elasticitätsconstanten:

$$c_1/c = 1/3.$$

Dieses Verhältniss ist gleichbedeutend mit dem Verhältniss der Quercontraction zur Längsdilatation, gewöhnlich mit μ bezeichnet, welches gemäss zahlreicher Beobachtungen (von Wertheim, Kirchhoff, W. Voigt u. a. m.) für Metalle

sehr nahe $= 1/3$ gefunden worden ist.[1]) Da ursprünglich beabsichtigt war, *Metallplatten* zu den Beobachtungen anzuwenden, ist dieser Werth $c_1/c = 1/3$ hier zu Grunde gelegt. Ich habe gefunden, dass nur eine sehr kleine Aenderung in den Wurzelwerthen eintritt, selbst wenn das Verhältniss c_1/c stark von dem Werthe $1/3$ abweicht, und habe darum die hier unter der Annahme $c_1/c = 1/3$ gewonnenen Wurzelwerthe r^2 auch für meine Beobachtungen mit *Glasplatten* zu Grunde gelegt, bei welchen das Verhältniss der Quercontraction zur Längsdilatation vom Werthe $1/3$ abweicht.

Die Platte hat die Kantenlängen a und $2b$. Das Kantenverhältniss ist also durch a/b festgelegt. Ich habe für die Kantenverhältnisse $a/b = 1, 2, 3, 4$ die Wurzeln r^2 berechnet, und jedes Mal sind für h die ganzen Zahlen 1, 2, 3, 4 und 5 eingesetzt worden.

§ 3. Knotenlinien bei einfachen Schwingungen.

Die transversale Verrückung war durch den Ansatz gegeben:

$$w = v \sin \frac{2\pi t}{T} \sin \frac{h\pi x}{a}.$$

Alle diejenigen Punkte der Platte werden Knotenpunkte sein bez. Knotenlinien angehören, für welche zu jeder Zeit die Verrückung $w = 0$ ist. Zwei Factoren können w für jedes t zu Null machen, v und $\sin h\pi x/a$. v ist eine Function von y allein und der andere Factor enthält nur x. Daher ist sofort zu überschauen, dass die Knotenlinien durch $x = \text{const.}$ bez. $y = \text{const.}$ gegeben sind. Sie sind Parallele zu den Coordinatenaxen und also zu den Kanten der Platte.

1. Knotenlinien $x = \text{const.}$

$\sin h\pi x/a$ wird zu Null für

$$(h\pi x)/a = n\pi$$

d. h.

$$x = na/h,$$

wobei $n = 0, 1, 2 \ldots h$. Dieser Werth zeigt, dass die Knotenlinien parallel der Y-Axe *gleiche Abstände* a/h von einander haben. Die geringste Anzahl von Knotenlinien ist 2, nämlich

1) Vgl. die Zusammenstellung in Winkelmann's Handb. 1. p. 246.

für $h = 1$ werden allein die beiden befestigten Kanten der Platte $x = 0$ und $x = a$ Knotenlinien sein. Je grösser h, desto mehr Knotenlinien treten auf. *Die Anzahl der Knotenlinien parallel den Befestigungskanten, diese mitgezählt, ist*

$$m = h + 1.$$

2. Knotenlinien y = const.

Der zweite Factor v wird zu Null, wenn die particulären Lösungen v_1' v_1 v_2 [1]) einzeln zum Verschwinden gebracht werden. Man hat also drei Bedingungsgleichungen zu betrachten [2]):

$$\begin{aligned} v_1' &= A' \mathfrak{Cof}(yp\sqrt{1+r^2}) + B' \mathfrak{Cof}(yp\sqrt{1-r^2}) = 0 \\ v_1 &= A \mathfrak{Cof}(yp\sqrt{r^2+1}) + B \cos(yp\sqrt{r^2-1}) = 0 \\ v_2 &= C \mathfrak{Sin}(yp\sqrt{r^2+1}) + D \sin(yp\sqrt{r^2-1}) = 0, \end{aligned}$$

welche sich nach Eliminirung der Constantenverhältnisse A'/B', A/B, C/D mit Hülfe der Gleichungen (12), (14), (15) folgendermaassen schreiben lassen:

$$(20) \quad \begin{cases} ((c+c_1)r^2 - c)\,\mathfrak{Cof}(pb\sqrt{1-r^2})\,\mathfrak{Cof}(yp\sqrt{1+r^2}) \\ \quad + ((c+c_1)r^2 + c)\,\mathfrak{Cof}(yp\sqrt{1-r^2})\,\mathfrak{Cof}(pb\sqrt{1+r^2}) = 0 \end{cases}$$

$$(21) \quad \begin{cases} ((c+c_1)r^2 - c)\cos(pb\sqrt{r^2-1})\,\mathfrak{Cof}(yp\sqrt{r^2+1}) \\ \quad = -((c+c_1)r^2 + c)\cos(yp\sqrt{r^2-1})\,\mathfrak{Cof}(pb\sqrt{r^2+1}) \end{cases}$$

$$(22) \quad \begin{cases} ((c+c_1)r^2 - c)\sin(pb\sqrt{r^2-1})\,\mathfrak{Sin}(yp\sqrt{r^2+1}) \\ \quad = -((c+c_1)r^2 + c)\sin(yp\sqrt{r^2-1})\,\mathfrak{Sin}(pb\sqrt{r^2+1}) \end{cases}$$

Diese drei Gleichungen entsprechen den Gleichungen (16), (18) und (19), und die für letztere gefundenen Wurzeln r^2 sind bez. in (20), (21), (22) einzusetzen.

Für *Gleichung (20)* hat sich oben nur *ein* Werth r^2 ergeben, und zwar lag dieser in dem Bereiche $1 > r^2 > c/(c+c_1)$ (vgl. p. 368), sodass

$$\begin{aligned} (c+c_1)r^2 &> c \\ (c+c_1)r^2 - c &> 0. \end{aligned}$$

1) v_2' war p. 368 als particuläre Lösung ausgeschlossen worden.
2) Siehe Gleichungen (10) und (11).

Es enthält demnach die Gleichung (20) lauter positive Glieder, kann also durch kein y befriedigt werden. Damit ist gezeigt, dass die particuläre Lösung v_1' keine Knotenlinien parallel der X-Axe liefert. Sie giebt die Grundschwingung der Platte, welche dadurch charakterisirt ist, dass die schwingende Platte *nur* Knotenlinien parallel den festen Kanten aufweist.

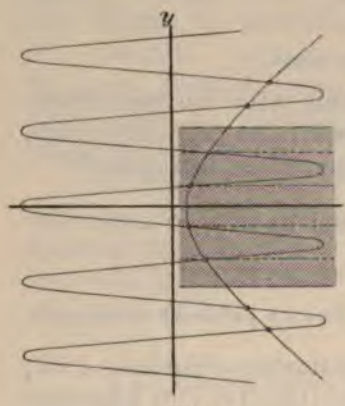


Fig. 6.

In *Gleichung (21)* ist zunächst zu bemerken, dass y nur im Argument von geraden Functionen auftritt. Die Gleichung ändert sich nicht, wenn y das Zeichen wechselt, was besagt, dass die Knotenlinien symmetrisch zur X-Axe liegen. Da die Gleichung ferner durch $y = 0$ nicht befriedigt wird, ist die Anzahl der Knotenlinien *stets gerade*. — Die einzelnen Wurzeln y mögen wieder, wie die r^2 in den Gleichungen (16) bis (19), graphisch bestimmt werden. Es stellt sich die linke Seite der Gleichung (21) durch eine hyperbolische, die rechte durch eine trigonometrische Cosinuslinie dar (Fig. 6). Wegen des Gliedes $\cos(pb\sqrt{r^2-1})$ ist die linke Seite bald positiv, bald negativ, je nach dem Werthe von r^2. Die Cosinuslinie der rechten Seite hat eine besonders wegen des Gliedes $\mathfrak{Cof}(pb\sqrt{r^2+1})$ mit r^2 wachsende Amplitude und eine Periode $2\pi/(p\sqrt{r^2-1})$, die mit wachsendem r^2 abnimmt. Es werden darum, je grösser r^2 wird, um so mehr Wurzeln y in das durch $y = \pm b$ abgegrenzte Bereich (in der Figur schraffirt) fallen. Die *höheren Wurzeln* r^2 geben eine *grössere Anzahl Knotenlinien* parallel den freien Plattenkanten, wie die niederen. Die *Abstände der Knotenlinien* untereinander sind *nicht gleich*, aber für die höheren Wurzeln r^2 sind sie, besonders in der Mitte der Platte, wenig von einander verschieden.

Gleichung (22) enthält zwar Factoren, die mit y ihr Vorzeichen wechseln, deren Anzahl ist aber gerade, sodass auch hier ein Zeichenwechsel von y die Gleichung nicht ändert. Die Knotenlinien liegen demnach wieder symmetrisch zur X-Axe. Da

die Gleichung durch $y = 0$ erfüllt wird, ist die X-Axe selbst Knotenlinie, es ist also die Anzahl der Knotenlinien bei der particulären Lösung v_2 *stets ungerade.* Löst man die Gleichung (22) in Bezug auf y wieder graphisch, so wird die linke Seite durch eine hyperbolische Sinuslinie sich abbilden, welche je nach dem Werthe von r^2 durch das eine oder andere Paar gegenüber stehender Quadranten geht, die rechte Seite aber durch eine trigonometrische Sinuslinie. Deren Periode ist wieder $2\pi/(p\sqrt{r^2-1})$, wird also für jedes folgende, grössere r^2 kleiner werden. Die beistehende Fig. 7 giebt den Verlauf der beiden Sinuslinien. Beide Curven gehen durch den Coordinatenanfang, was der angeführten Lösung $y = 0$ entspricht. Es kann, wie oben, auch hier zusammenfassend gesagt werden: für Lösung v_2 werden die *Abstände der Knotenlinien* parallel den freien Plattenkanten für höhere Wurzeln r^2 kleiner. Sie sind einander *nicht gleich,* werden es aber um so mehr, je grösser r^2.

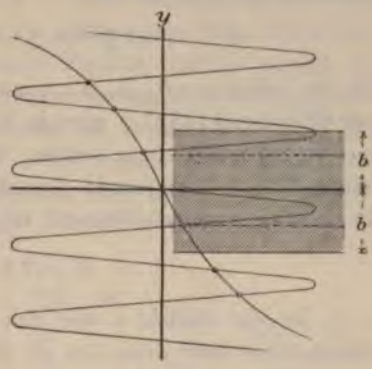


Fig. 7.

Die Erörterungen auf S. 8 haben ergeben, dass der kleinste Werth r^2 Wurzel der Gleichung (16) ist. Die folgenden Werthe sind abwechselnd Wurzeln der Gleichungen (19) und (18). Gleichung (16) hat nun aber zu einer Schwingung geführt, welche *keine* Knotenlinie parallel zur X-Axe hat, Gleichung (19) zu solchen, welche 1, 3, 5, 7 . . ., Gleichung (18) zu solchen, welche 2, 4, 6, 8 . . . Knotenlinien parallel der X-Axe besitzen. Daraus geht hervor, dass die aufsteigend geordneten Werthe r^2 der Reihe nach Schwingungen entsprechen, bei denen 0, 1, 2, 3, 4 . . . Knotenlinien parallel den freien Plattenkanten auftreten. Giebt man den Wurzeln r^2 der Reihe nach die Ordnungszahlen 0, 1, 2, 3, 4 . . ., so lässt sich aussprechen: *die Anzahl der Knotenlinien parallel den freien Plattenrändern ist gleich der Ordnungszahl der jeweiligen Wurzel* r^2.

Für grosse Werthe r^2 sind die Abstände E der Knoten-

linien sehr nahe gleich der halben Periode der besprochenen Cosinus- bez. Sinuslinie

$$E = \pi / p \sqrt{r^2 - 1}.$$

Nun gilt aber für grosse r^2 nach p. 369, wenn die dort getrennten, auf Gleichung (18) und (19) sich beziehenden Fälle zusammengefasst werden:

$$pb \sqrt{r^2 - 1} = \frac{\pi}{4}(2n + 1).$$

Es ist dabei $n = 1, 3, 5 \ldots$ zu setzen, wenn man die Lösung der Gleichung (18) — gerade Anzahl von Knotenlinien — und $n = 0, 2, 4, 6 \ldots$ zu setzen, wenn man die Lösung der Gleichung (19) — ungerade Anzahl — haben will. Die letztere Beziehung berücksichtigend erhält man

$$E = 2b \cdot \frac{2}{2n+1},$$

d. h. *ist die Anzahl n der den freien Plattenrändern parallelen Knotenlinien sehr gross, so ist das Verhältniss der Abstände der Knotenlinien voneinander zur ganzen Plattenbreite* $2b$ gegeben durch $2 : (2n + 1)$.

§ 4. Die mehrfachen Schwingungen.

Die vielen Einzellösungen des hier vorliegenden Problems der Schwingung einer rechteckigen Platte führen jede zu einer Schwingung von bestimmter Periode, die im allgemeinen für jede Einzellösung eine andere ist. Es treten aber auch Einzellösungen auf mit der gleichen Schwingungsdauer, und diese Fälle bieten besonderes Interesse. Wegen der lineären Form der Differentialgleichung lassen sich solche ausgezeichnete Einzelschwingungen superponiren und führen zu neuen Schwingungen mit derselben Periode, die nach Voigt[1]) als *mehrfache Schwingungen* bezeichnet werden mögen.

Es sei zunächst daran erinnert, dass jede Einzellösung, ausser durch die Dimensionen und durch das Material der Platte, durch h und r^2 bestimmt ist. Für h ist eine der ganzen Zahlen 1, 2, 3, 4, 5 ... zu wählen, für r^2 eine der sich für das gewählte h ergebenden Wurzeln der Gleichungen (16), 18), (19). Es war gesagt, dass die Werthe r^2 nur für Platten mit den Kantenverhältnissen $a/b = 1, 2, 3, 4$ be-

1) W. Voigt, Gött. Nachr. **6**. p. 230. 1893.

rechnet seien.. Zwischen diese Werthe möge, um für beliebige Kantenverhältnisse die r^2 zu bekommen, interpolirt werden. Graphische Interpolation führt mit hinreichender Genauigkeit zum Ziel. Zu dem Zwecke werden in ein Coordinatensystem mit den Axen a/b und r^2 die sämmtlichen z. B. für $h=1$ gefundenen Wurzeln r^2 eingetragen. Es sei noch der zu $a/b = 0$ gehörige Werth $r^2 = 1$ zugefügt, der ja die Gleichungen (16), (18), (19), welches auch h sein mag, befriedigt. Werden jetzt durch die erhaltenen Punkte Curven gelegt, sodass alle ersten Wurzeln r^2 miteinander verbunden werden, ebenso die zweiten, dritten u. s. w. Wurzeln, so erhält man eine Figur wie die nebenstehende (Fig. 8). Von einem Punkte ($a/b = 0$, $r^2 = 1$) gehen strahlenförmig Curven aus. Die erste, nahezu senkrecht und geradlinig ansteigende Curve entspricht der einzigen Wurzel von Gleichung (16), die zweite bez. dritte der *ersten* Wurzel von (19) bez. (18), die vierte bez. fünfte der *zweiten* Wurzel von (19) bez. (18) u. s. f. Die Wurzeln r^2 für irgend ein Plattenformat a/b erhält man dann, indem man eine Parallele zur Axe der r^2 im Abstande a/b von dieser legt. Die Abscissen der Schnittpunkte sind die gesuchten Wurzeln r^2.

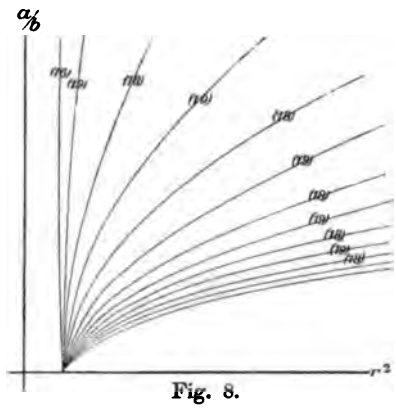


Fig. 8.

Wie für $h=1$, kann man in gleicher Weise für $h=2, 3, \ldots$ verfahren. Es ergeben sich analoge Figuren.

Die Tonhöhe für jede Einzellösung des Problems, die also durch h und r^2 festgelegt ist, ergiebt sich aus Gleichung (6). Es war die Schwingungsdauer

$$T = \frac{1}{r^2 h^2} \cdot \frac{2a^2}{D\pi} \sqrt{\frac{12cs}{c^2 - c_1^2}}$$

oder die Schwingungszahl $z = 1/T$ ist:

$$z = r^2 h^2 \frac{D\pi}{2a^2} \sqrt{\frac{c^2 - c_1^2}{12cs}}, \tag{23}$$

d. h. die Schwingungszahl ist proportional dem Producte $r^2 h^2$

Wenn man nun die eben gewonnenen Figuren in der Art abändert, dass man an Stelle der r^2 die Werthe $r^2 h^2$ in die Ebene einträgt, so gewinnt man zunächst den Vortheil, dass

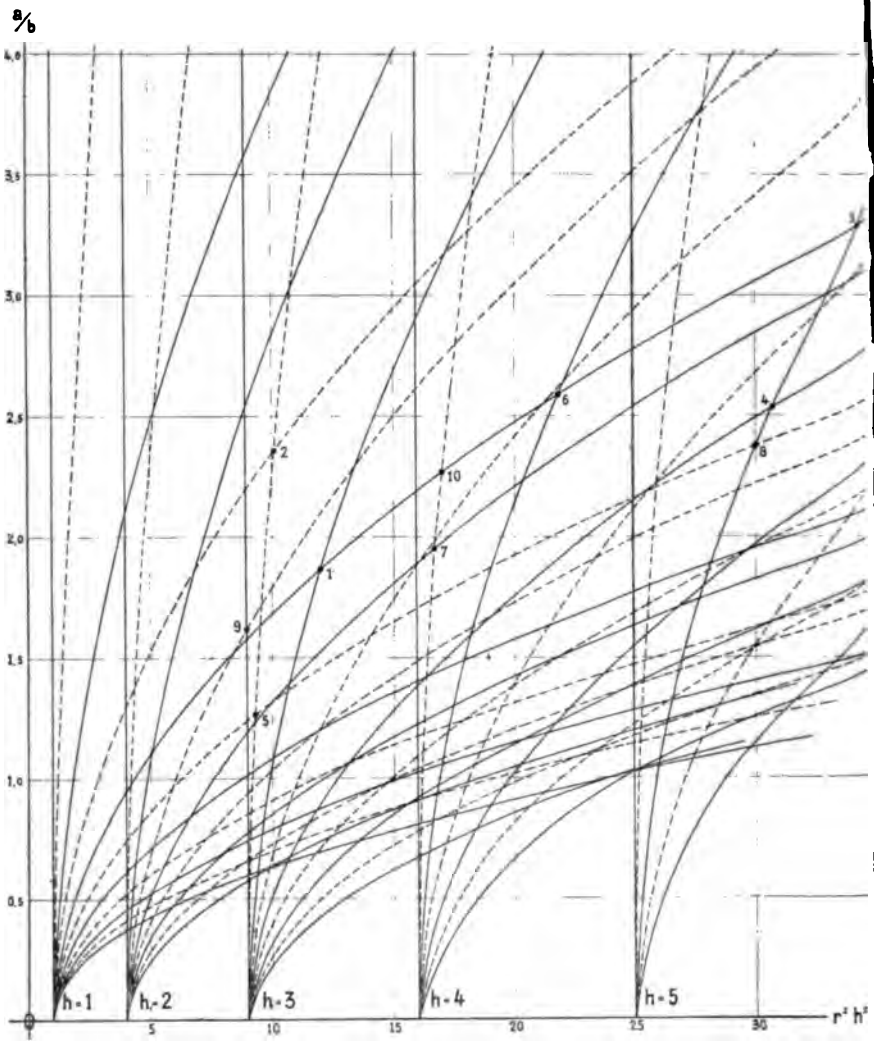


Fig. 9.

Tafel zur Aufsuchung der Kantenverhältnisse a/b, die Doppeltöne liefern. Die ausgezogenen Curven entsprechen einer geraden Anzahl von Knotenlinien parallel den freien Kanten, die punktirten einer ungeraden Anzahl. Die numerirten Schnittpunkte bezeichnen diejenigen Doppelschwingungen, für die auf p. 880 und Taf. I die Knotenfiguren aufgezeichnet sind.

sämmtliche Figuren, für $h = 1$, $h = 2$, $h = 3$ u. s. w., sich in dasselbe Coordinatensystem eintragen lassen. In Fig. 9 ist das geschehen. Ferner aber erhält man Schnittpunkte zweier oder gar mehrerer Curven, welche Kantenverhältnisse a/b angeben, für die zwei oder mehrere Einzelschwingungen dasselbe $r^2 h^2$, also nach (23) dieselbe Tonhöhe besitzen. Solche Einzelschwingungen können aber nach dem oben Gesagten zu einer mehrfachen Schwingung superponirt werden. Also giebt *jeder Schnittpunkt in Fig. 9 eine mehrfache Schwingung* an. Man sieht aus der sehr grossen Anzahl solcher Schnittpunkte, dass es sehr viele mehrfache (meist zweifache) Schwingungen giebt, deren jede an ein bestimmtes Plattenformat geknüpft ist. Natürlich hängt jede mehrfache Schwingung von dem Amplitudenverhältniss der componirenden Einzelschwingungen ab und verändert sich, wenn sich dieses Verhältniss ändert. Es ist hierdurch ein sehr weites Gebiet eröffnet. Während die Einzelschwingungen nur Knotenlinien parallel den Kanten lieferten, haben die mehrfachen Schwingungen die mannigfachsten Figuren zu Knotenlinien. Es ist sehr überraschend, auf eine so grosse Mannigfaltigkeit von complicirten Klangfiguren zu stossen, während doch die Art der Einklemmung der Platten nur das Zustandekommen einfacher Knotenfiguren vermuthen lässt. Und thatsächlich entspricht die Beobachtung durchaus den hier erhaltenen theoretischen Resultaten, wie später gezeigt werden wird.

Für Klangfiguren, die aus Parallelen zu den Plattenkanten bestehen, also ein gitterförmiges Aussehen haben, hat Chladni eine einfache Bezeichnung gewählt. Sind z. B. m Parallele zur einen und n Parallele zur anderen Plattenkante vorhanden, so bezeichnet er die Figur durch

$$m \mid n.$$

Die gleiche Bezeichnung mag hier eingeführt werden; m gebe die Anzahl der Knotenlinien parallel den festen Plattenrändern, diese selbst mit als Knotenlinien gezählt, n die Anzahl parallel den freien Kanten an. Nach § 3 ist $m = h + 1$ und n gleich der Ordnungszahl von r^2. Also wird beispielsweise durch $3 \mid 7$ diejenige Einzellösung bezeichnet, bei der $h = 2$ und r^2, ansteigend gerechnet, die 7. Wurzel ist.

Eine mehrfache Schwingung werde bezeichnet durch die additiv zusammengefassten Zeichen für die Einzelschwingungen.

Es sei darauf hingewiesen, dass Herr Tanaka[1]) bei seinem näherungsweise gelösten Problem für quadratische Platten auch zwei Einzelschwingungen überlagert. Seine „Schwesterschwingungen" sind aber einander gleich, die eine geht durch Drehen um $\pi/2$ in die andere über. Bei dem vorliegenden *völlig streng* durchgeführten Problem sind dagegen die beiden Einzelschwingungen von einander verschieden.

§ 5. Die Klangfiguren bei mehrfachen Schwingungen.

Bei einer mehrfachen Schwingung ist die Verrückung w an jeder Stelle der Platte gleich der algebraischen Summe der an derselben Stelle statthabenden Verrückungen w_α, w_β, w_γ ... der Einzelschwingungen, also:

$$w = w_\alpha + w_\beta + w_\gamma + \cdots,$$

wobei

$$w_\alpha = v_\alpha \sin\frac{2\pi t}{T} \sin\frac{h_\alpha \pi x}{a},$$

$$w_\beta = v_\beta \sin\left(\frac{2\pi t}{T} + \delta_1\right) \sin\frac{h_\beta \pi x}{a},$$

$$w_\gamma = v_\gamma \sin\left(\frac{2\pi t}{T} + \delta_2\right) \sin\frac{h_\gamma \pi x}{a}.$$

$$\vdots$$

Für die Knotenlinien ist die Verrückung gleich Null für jedes t. Das Verschwinden der Summe $w_\alpha + w_\beta + w_\gamma + \cdots$ kann aber nur dann zu jeder Zeit stattfinden, wenn die Phasendifferenzen $\delta_1 = \delta_2 \cdots = 0$ sind, und deshalb schreibt sich die Bedingungsgleichung für die Knotenstellen:

$$(24) \qquad 0 = v_\alpha \sin\frac{h_\alpha \pi x}{a} + v_\beta \sin\frac{h_\beta \pi x}{a} + v_\gamma \sin\frac{h_\gamma \pi x}{a} + \cdots$$

Hierin sind für die $v_\alpha\, v_\beta\, v_\gamma$ ... der Einzelschwingungen die auf p. 363 mit v_1', v_1 oder v_2 bezeichneten Lösungen einzuführen, je nachdem die betreffenden r^2 Wurzeln von Gleichung (16), (18) oder (19) sind, d. h. je nachdem die Ordnungszahlen der r^2

Null, gerade oder ungerade

sind. Ein *Beispiel* möge das Gesagte erläutern. Es seien zwei

1) Shohé Tanaka, Wied. Ann. **32.** 1887.

Einzelschwingungen[1]) 5 | 2 und 4 | 7 gegeben, welche für irgend ein Plattenverhältniss gleichen Ton haben. Für die erste ist die Ordnungszahl des r^2 gerade, also ist die Lösung v_1 zu wählen:

$$v_\alpha = A_\alpha \mathfrak{Cof}(y p_\alpha \sqrt{r_\alpha^2 + 1}) + B_\alpha \cos(y p_\alpha \sqrt{r_\alpha^2 - 1}).$$

Für die zweite ist die Ordnungszahl ungerade, also ist die Lösung v_2 zu nehmen:

$$v_\beta = C_\beta \mathfrak{Sin}(y p_\beta \sqrt{r_\beta^2 + 1}) + D_\beta \sin(y p_\beta \sqrt{r_\beta^2 - 1}).$$

Mithin sind die Knotenlinien der Doppelschwingung durch die Gleichung gegeben:

$$0 = B_\alpha \left(\frac{A_\alpha}{B_\alpha} \mathfrak{Cof}(y p_\alpha \sqrt{r_\alpha^2 + 1}) + \cos(y p_\alpha \sqrt{r_\alpha^2 - 1}) \right) \sin \frac{4\pi x}{a}$$

$$+ D_\beta \left(\frac{C_\beta}{D_\beta} \mathfrak{Sin}(y p_\beta \sqrt{r_\beta^2 + 1}) + \sin(y p_\beta \sqrt{r_\beta^2 - 1}) \right) \cos \frac{7\pi x}{a},$$

in welcher die Constantenverhältnisse A_α / B_α und C_β / D_β durch die Gleichungen (14) und (15) sich bestimmen, und dem Amplitudenverhältniss der beiden Sonderschwingungen B_α / D_β der Reihe nach Werthe zwischen $+\infty$ und $-\infty$ beizulegen sind, um die ganze Serie von Klangfiguren zu erhalten. Diese Serie wird für $B_\alpha / D_\beta = \infty$ beginnen mit der einen Gitterfigur; dann kommen eine Reihe Zwischenfiguren, welche allmählich Aehnlichkeit mit der zweiten Gitterfigur gewinnen, bis für $B_\alpha / D_\beta = 0$ diese selbst entsteht; für weiter abnehmendes B_α / D_β erhält man wieder Zwischenfiguren, welche nach und nach den Uebergang zur ersten Gitterfigur zurück bilden.

Für jeden Doppelton giebt es eine solche zusammenhängende Serie von Klangfiguren. Im allgemeinen ist für jeden Doppelton ein ganz bestimmtes Plattenformat nöthig, doch hat die Beobachtung gelehrt, dass auch, wenn das Plattenformat etwas von dem berechneten abweicht, eine mehrfache Klangfigur entsteht. Es sei auf die ausgeführten Versuche verwiesen.

In besonderen Fällen kann die Platte ein solches Kanten-

1) Im Folgenden sind immer nur die aus *zwei* Componenten bestehenden mehrfachen Schwingungen behandelt, da sie die wichtigste Rolle spielen.

verhältniss haben, dass sie nicht nur für eine, sondern für mehrere Doppelschwingungen anspricht.

Ein Blick auf die Fig. 9 lässt erkennen, dass die Schnittpunkte für grosse Werthe r^2h^2 ausserordentlich zahlreich werden. Diese zahlreichen Fälle entziehen sich aber der bequemen Beobachtung, da die Erregung einer Platte bei sehr hohen Tönen äusserst schwierig ist.

Man kann sich ungefähr Aufschluss verschaffen über die Form einer Klangfigur, die bei der Superposition zweier Gitterfiguren entsteht. Denn es sind Punkte der Platte von vornherein zu bezeichnen, durch welche die resultirende Klangfigur jedenfalls geht: es sind das die Schnittpunkte der beiden übereinander gelagerten Gitterfiguren, da doch jede der Einzelverrückungen gleich Null ist, mithin auch deren Summe. Und dann lassen sich Felder auf der Platte angeben, auf welchen positive Verrückung statt hat, während gleichzeitig andere anzugebende Felder negativ verschoben sind. Zwischen solchen positiven und negativen Stellen muss nothwendigerweise eine Knotenlinie liegen. Diese Anhaltspunkte genügen zur Construction der *Form* der resultirenden Klangfigur, bezüglich der Formen einer ganzen Serie von Figuren. Als Beispiel möge hier die Zusammensetzung der beiden Schwingungen 4|2 und 2|4 dienen. Die Figuren 10*a* und 10*b* sind die beiden ihnen zu-

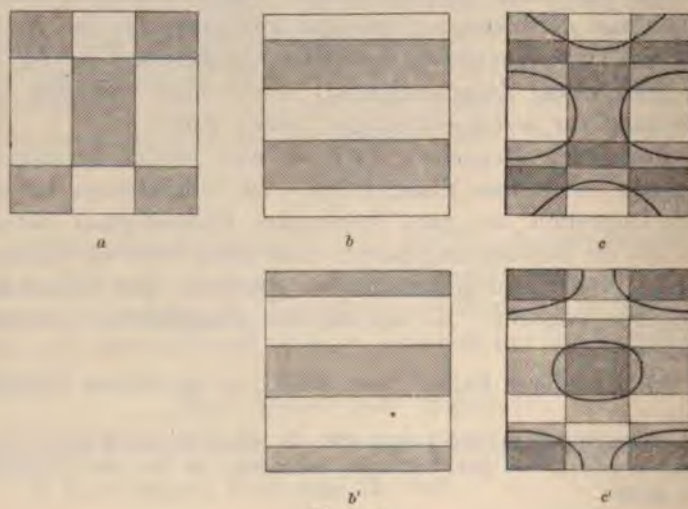


Fig. 10.

gehörigen geradlinigen Knotenfiguren. Durch Schraffiren seien die positiven Schwingungsfelder ausgezeichnet. Ueberdecken sich diese beiden Figuren (Fig. 10*c*), so entstehen acht Schnittpunkte der Knotenlinien, die jedenfalls Knotenpunkte der neuen Schwingung sind. Ausserdem entstehen eine Anzahl Felder, welche verschieden schraffirt sind: in den doppelt schraffirten Feldern wird eine positive und in den nicht schraffirten eine negative resultirende Verrückung vorhanden sein. Beide Felder sind getrennt durch einfach schraffirte Flächenstücke. Hierin werden die Knotenlinien liegen. Da letztere ausserdem durch die acht Knotenpunkte gehen müssen, haben sie etwa den in Fig. *c* gezeichneten Verlauf. Die Linien schmiegen sich mehr der einen oder anderen Gitterfigur an, je nachdem die eine Schwingung gegenüber der anderen vorherrscht, also das Amplitudenverhältniss sehr gross oder sehr klein ist. Wird letzteres negativ, so muss an Stelle der Fig. *b* die Fig. *b'* treten, in welcher die Schwingungsfelder entgegengesetzt schraffirt sind, und Fig. *c'* wird dann die resultirende Klangfigur sein. Die hier folgende Figurenreihe stellt die ganze Serie

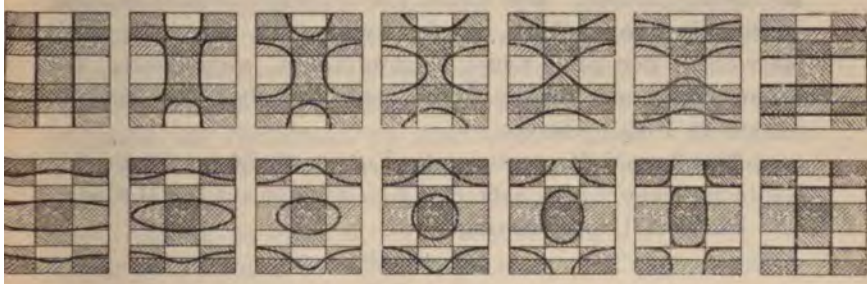


Fig. 11.

von Klangfiguren, den beiden gegebenen Einzelschwingungen 4|2 und 2|4 zugehörig, dar. Es ist das eine geschlossene Kreisfolge, die aus zwei Theilen besteht. Die Figuren des ersten Theiles zeigen den allmählichen Uebergang der einen Gitterfigur in die zweite, wobei das Amplitudenverhältniss sich von $+\infty$ bis 0 ändert. Die Figuren des zweiten Theiles geben die Rückverwandlung der zweiten Gitterfigur in die erste; das Amplitudenverhältniss ändert sich dabei von Null bis $-\infty$.

Bezüglich der *Symmetrie* zu den Coordinatenrichtungen

sind die mehrfachen Klangfiguren einzutheilen in doppelt-symmetrische, einfach-symmetrische und verkehrt-symmetrische Figuren. Eine doppelt-symmetrische Figur entsteht, wenn die Gitterfiguren beide eine gerade oder beide eine ungerade Anzahl von Knotenlinien parallel den Coordinatenaxen besitzen, wenn also $m_1 - m_2$ (oder $h_1 - h_2$), sowie $n_1 - n_2$ gerade Zahlen sind, wobei die Indices 1, 2 auf die beiden Einzelschwingungen bezogen sind. Ist nur eine dieser Differenzen eine gerade Zahl, so ist die Klangfigur einfach-symmetrisch, sind sie beide ungerade, so ist sie verkehrt-symmetrisch, d. h. es bedarf einer doppelten Spiegelung, um eine Hälfte der Figur mit der anderen zur Deckung zu bringen. Nur für den Fall doppelter Symmetrie kommen in einer Serie von Figuren Wiederholungen nicht vor. Bei einfacher und verkehrter Symmetrie sind in jeder Serie die Figuren des zweiten Theiles Spiegelbilder der Figuren des ersten Theiles.

Auf Taf. I sind für neun verschiedene Doppelschwingungen die Klangfiguren aufgezeichnet. Vier dieser Serien zeigen doppelte Symmetrie, dann folgen einfach- und verkehrt-symmetrische Figuren. Die Fälle mit doppelter Symmetrie sind vollständig durchgeführt, bei den anderen ist der zweite Theil jeder Serie, der keine neuen Figuren liefert, weggelassen. Die Nummerirung der Serien stimmt mit derjenigen der Schnittpunkte in Fig. 9 überein.

Eine Anzahl der gezeichneten Figuren findet man unter den Reproductionen von beobachteten Klangfiguren auf Taf. II wieder.

Die drei Doppelschwingungen:

$$2|5 + 4|1,$$
$$4|1 + 3|4,$$
$$3|4 + 2|5$$

setzen Platten mit nahe dem gleichen Kantenverhältniss voraus. Also können sich diese Schwingungen überlagern zu einer dreifachen Schwingung:

$$2|5 + 4|1 + 3|4.$$

Jede einzelne Figur dieser dreifachen Schwingung ist dann durch das Verhältniss dreier Constanten bestimmt. Ich habe es, wie schon erwähnt, in dieser Arbeit unterlassen, auf diese drei- oder gar mehrfachen Schwingungen näher einzugehen.

Zweiter Theil.

Die Beobachtungen.

§ 6. Die Klangplatten und ihre Befestigung.

Zu *Klangplatten* werden sowohl Metallplatten als Glasplatten empfohlen. An sich ist das Material gleichgültig. Es muss nur so beschaffen sein, dass sich aus ihm eine Platte anfertigen lässt, bei welcher die in der Theorie gestellten Bedingungen nach Möglichkeit realisirt werden, und diese fordern, dass die Platte eben und überall gleich stark sei, möglichst dünn sei, aus homogenem Material bestehe und endlich hinreichend Steifigkeit besitze, sodass sie sich bei dem durch die festen, federnden Wände ausgeübten Druck nicht biegt. Die käuflichen Metallbleche haben jedenfalls, wegen ihrer Herstellung durch den Walzprocess, eine Structur, bei welcher die Walzrichtung eine ausgezeichnete Rolle spielt und sind nicht ohne weiteres zu verwenden. Es kann vielleicht gelingen, aus einem Blechstück durch wiederholtes Ausglühen und darauf folgendes gleichmässiges Bearbeiten mit dem Hammer eine Metallplatte zu verfertigen, welche nach verschiedenen Richtungen gleichartiges Verhalten zeigt. Ich habe in dieser Art und Weise eine Messingplatte vorrichten lassen, welche aber zu stark im Verhältniss zu ihrer Grösse ausfiel. Sicherlich hätte es besonderer Geschicklichkeit bedurft, um ihre Stärke noch weiter zu reduciren, ohne dabei aber der Platte ihre ebene Gestalt zu nehmen. Viel bequemer als Metall ist *Glas* in der geforderten Plattenform zu erhalten, und ich habe dieses als Material für meine Klangplatten bevorzugt. Aus einer sehr grossen Anzahl dünner, geschliffener Spiegelglasscheiben von 1 bis 2 mm Dicke, die ich zum Theil von der „Deutschen Spiegelglas-Actien-Gesellschaft zu Grünenplan", zum Theil von Herrn Mechaniker Brunée in Göttingen bezog, suchte ich die in Stärke und Aussehen gleichmässigsten Scheiben heraus. Aus ihnen wurden die rechteckigen Klangplatten herausgeschnitten. Zur Beurtheilung, inwieweit es mir gelungen ist, Platten von überall gleicher Stärke zu erhalten, sei folgendes über die Dickenmessung einer von mir viel benutzten, mit „*J*" bezeichneten Platte mitgetheilt. Es wurde an 35 über die

ganze Platte gleichmässig vertheilten Stellen die Dicke gemessen; es ergab sich

ein grösster Werth von	0,947 mm
ein kleinster Werth von	0,922 mm
Differenz beider:	0,025 mm.

Der Mittelwerth betrug 0,935 mm.

An keiner der von mir ausgewählten Platten habe ich eine störende Ungleichartigkeit im Material durch meine Schwingungsbeobachtungen zu entdecken Gelegenheit gehabt.

Das Bearbeiten der Kanten der Platten hat Herr Brunée in dankenswerther Weise sehr vollkommen ausgeführt. Die beiden angestemmten Kanten der Platten waren keilförmig zugeschärft, wie es der Querschnitt *a* zeigt. Der Keilwinkel variirte bei den verschiedenen Platten zwischen 60° und 90°. Die beiden freien Kanten waren abgerundet, aber nur wenig, wie Querschnitt *b* zeigt.

Fig. 12.

Die *Befestigung der Klangplatten* geschah mittels eines Apparates, welchen Herr Prof. Voigt nach seinen Angaben hat anfertigen lassen, und welchen er mir zur Verfügung zu stellen die Freundlichkeit hatte. Eine Reihe federnder, dicht nebeneinander befestigter Messingstreifen bilden eine aufrecht stehende, an ihrem oberen Theile mässig federnde Wand. Zwei solcher elastischer Wände lassen sich an ein eisernes Untergestell, einander gegenüberstehend, anschrauben. Die Entfernung beider kann verändert werden. Zwischen diese Wände, welche an den einander zugekehrten Flächen mit Leder beklebt sind, wird die Klangplatte geklemmt. Durch vier Fussschrauben am Untergestell lässt sie sich horizontal stellen.

Ich setzte den Apparat beim Beobachten auf ein massives, hölzernes Gestell, welches unmittelbar auf die Platte eines Gauss'schen Statives geschraubt war und eine solche Form hatte, dass die vordere Kante der Klangplatte ungehindert mit einem vertical geführten Violinbogen gestrichen werden konnte. Dabei war Sorge getragen, dass der ganze Apparat hinreichend fest stand. Ich habe auch nicht bemerkt, dass er an den Schwingungen der Klangplatte irgendwie Theil nahm.

Die *Erregung der Platten* zu Schwingungen führte ich in der üblichen Weise mit dem Violinbogen aus, indem ich eine der freien Kanten, welche eben zu diesem Zwecke etwas abgerundet waren, anstrich. Die Anstreichstelle befand sich meist in der Mitte der gestrichenen Kante. Die von Herrn Melde empfohlene Methode, die Platten durch Streichstäbchen zu erregen, mag vor der hier benutzten manche Vorzüge haben. Aber die angekitteten Streichstäbchen, selbst wenn sie klein sind, sind sicher von Einwirkung auf die Schwingungsart der Platte und ändern also das ganze Problem. Ich blieb darum beim Violinbogen.

Zur Hervorbringung der verschiedenen Schwingungsweisen an einer Platte musste diese an geeigneten Punkten festgehalten werden. Es war die Einrichtung getroffen, dass sich unter die Platte kleine, in Höhe verstellbare, mit Spitzen aus hartem Holze versehene Füsschen schieben liessen. Zuweilen genügten solche Unterstützungen von unten her, zuweilen musste noch von oben her mit einem zugespitzten Holzstab (etwa einem Federhalter) gegen das Füsschen gedrückt werden. Oft war es auch vollständig ausreichend, wenn mit dem Holzstab allein von oben her gelinde gedämpft wurde. Zur Festhaltung von Randpunkten besass ich federnde Metallstreifen, die durch Vermittelung von Holzklötzen am eisernen Untergestell befestigt werden konnten (vgl. Fig. 13). Die Streifen hatten Ansätze aus hartem Holze, in welche eine Kimme eingefeilt war. Diese Kimme wurde gegen die Kante der Klangplatte gedrückt. Da die Kimme nicht aus zwei eingefeilten Flächen, sondern aus zwei stumpfen Keilstückchen bestand, wurde nur ein sehr kleiner Bereich der Plattenkante an transversaler Bewegung gehindert.

Fig. 13.

Durch aufgestreuten staubfreien Sand wurden die Knotenlinien sichtbar gemacht. Sie treten sehr scharf hervor, wenn man nur wenig und nicht zu feinkörnigen Sand[1]) anwendet. Es sei erlaubt, darauf hinzuweisen, dass beim Aufstreuen des Sandes ein kleiner Haarpinsel bessere Dienste leistet wie ein

1) Ich habe den unter dem Namen „Zinnsand“ käuflichen benutzt.

Sieb. Man hebt mit ihm aus dem Sandgefäss eine hinreichende Portion Sand heraus, die man durch leichtes Klopfen in bequemer Weise dünn über die Platte vertheilen kann.

§ 7. Allgemeines über die Ausführung der Versuche.

Die Versuche erstrecken sich auf die Beobachtung der *Knotenfiguren* bei den verschiedenen Schwingungen und die Beobachtung der entstehenden *Töne*.

Die einfache Art der *Knotenfiguren bei den Einzelschwingungen* gestaltet zunächst auch deren Beobachtung sehr einfach. Hier sind nur die Abstände der kantenparallelen Knotenlinien voneinander und von den Plattenkanten zu messen.

Schwieriger ist die Ausmessung der krummlinigen *Klangfiguren mehrfacher Schwingungen*, sodass eine Vergleichung mit den theoretischen Ergebnissen ermöglicht wird. Man wird mit einer Aufzeichnung der beobachteten Figuren beginnen. Diese Aufzeichnung habe ich auf verschiedenem Wege probirt, mit Hülfe von Coordinatenpapier, eines Storchschnabels und um die Figuren in möglichst objectiver Weise zu fixiren, auch auf photographischem Wege. Da ich gläserne Klangplatten verwandte, konnte ich die Sandfiguren durch untergelegtes lichtempfindliches Papier wie ein photographisches Negativ copiren. Ich habe jedoch gefunden, dass in mehrfacher Hinsicht vortheilhafter als das letzte Verfahren die gewöhnliche photographische Aufnahme ist. Und diese hat mir schliesslich auch allein zur Aufzeichnung meiner Sandfiguren gedient. Eine photographische Camera mit vertical nach unten gerichtetem Objective war in einer solchen Entfernung von der Klangplatte befestigt, dass ein photographisches Bild in ca. siebenfacher Verkleinerung zu Stande kam. Während der photographischen Aufnahme war unter die gläserne Klangplatte eine mit schwarzem Tuche bezogene Papptafel geschoben.

Da auf den photographischen Bildern die Kanten der Klangplatten nicht scharf ausgeprägt oder infolge einseitiger Beleuchtung scheinbar verschoben zu sein pflegen, brachte ich auf der Oberfläche jeder Platte, nahe den Ecken, Marken an, indem ich kleine runde Papierplättchen aufklebte und auf diese durch je zwei von den Kanten genau 10 mm abstehende Striche ein kleines Kreuz zeichnete. Eine solche Marke mit

Kreuz bezeichnete auch den Mittelpunkt der Klangplatte. Es war anzunehmen, dass eine Beeinflussung der Schwingungen durch diese sehr kleinen Marken nicht eintrat.

Die gewonnenen photographischen Bilder mussten ausgemessen werden. Ich habe bei einigen Bildern versucht, mit Hülfe zweier zu einander rechtwinklig gelagerter Kathetometer für Punkte der Knotenlinien die Coordinaten auszumessen, die dann mit den aus der Rechnung sich ergebenden Coordinatenwerthen zu vergleichen wären. Dieses ganze Verfahren ist nun äusserst zeitraubend, besonders wenn man bedenkt, dass aus der beobachteten Doppelfigur zunächst das muthmaassliche Intensitätsverhältniss der beiden componirenden Einzelschwingungen zu bestimmen ist und dieses dann erst die theoretischen Coordinatenwerthe zu berechnen gestattet. Geht man aber umgekehrt von der theoretischen Figur, also einem bestimmten Amplitudenverhältniss aus und sucht durch geeignete Dämpfung und geeignetes Erregen auf der Klangplatte die nämliche Figur zu erzeugen, so wird man ungleich rascher zum Ziele kommen. Dieser letztere Weg wurde von mir eingeschlagen. Die berechnete Figur war auf ein Blatt Papier von der Grösse der Klangplatte aufgezeichnet. Diese Zeichnung hielt ich unter die Klangplatte und verglich ihre Uebereinstimmung mit der Sandfigur. War diese Uebereinstimmung möglichst vollständig erreicht, *photographirte ich die Sandfigur sammt der Zeichnung*, um das gewonnene Resultat festzulegen. Diese so erhaltenen Photographien lassen in sehr anschaulicher Weise die geforderte Vergleichung zu, und ich gebe in der vorliegenden Arbeit diese Abbildungen an Stelle von Zahlentabellen wieder.[1])

Hinsichtlich der Ausführung sei noch eine Mittheilung gemacht. Es musste vermieden werden, dass die berechnete Figur die Sandfigur durch Ueberdeckung unklar werden lässt. Deshalb war erstere nicht in Linien ausgezogen, sondern bestand aus den einzelnen berechneten Punkten. Ich benutzte mattschwarzes Papier, auf das ich kleine weisse Kreisflächen so zeichnete, dass deren Centra mit den berechneten Punkten zusammen fielen. Die schwarzen Papierblätter waren genau in der Grösse der betreffenden Klangplatte geschnitten und

1) Vgl. Taf. II letzte Figurenzeile, vgl. aber Anmerkung auf p. 393.

wurden mit Hülfe einer Papptafel bei der photographischen Aufnahme leicht von unten her gegen die Klangplatte gedrückt, wobei sorgfältigst die Uebereinstimmung der Grenzen von Papierblatt und Glasplatte beachtet wurde.

Ausser den Klangfiguren waren die *Töne* der schwingenden Platten zu beobachten. Ich benutzte eine Anzahl sehr guter, von König in Paris bezogener Stimmgabeln und ein Monochord. Auf dem Monochord reproducirte ich, und zwar immer mehrere Male in unabhängiger Weise nacheinander, sowohl den zu beobachtenden Ton als auch den Ton einer geeignet scheinenden Stimmgabel und maass die zugehörigen Saitenlängen. In den Beobachtungsresultaten sind die gemessenen Saitenlängen nicht mit angegeben, sondern gleich die aus ihnen berechneten Schwingungszahlen (die Anzahl *ganzer* Schwingungen in der Secunde). Diese einfache Methode der Tonhöhebestimmung giebt recht befriedigende Resultate, sobald man sich nur etwas eingeübt hat. Ich erhielt bei Beobachtungen desselben Tones, falls dieser klar hervortrat, Abweichungen von weniger als $^1/_2$ Procent. — Ich habe auch versucht, nach der von Herrn Melde[1]) angegebenen Methode die Schwingungszahl direct zu bestimmen, bin aber nach kurzer Zeit zum Monochord zurückgekehrt, mit welchem ich viel rascher und dabei doch hinreichend genau arbeiten konnte.

§ 8. Ausmessung einiger Knotenfiguren bei einfachen Schwingungen.

Es sind im Folgenden die Abstände der Knotenlinien parallel den *freien* Plattenkanten mit der Rechnung verglichen.

Die Abstände der Knotenlinien parallel den *festen* Kanten sollen, der Rechnung gemäss, einander gleich sein. Durch die Beobachtung wurde dies insofern bestätigt, als ich nur dann Figuren mit Knotenlinien parallel den festen Kanten erhielt, wenn ich die der Rechnung entsprechend ruhenden Punkte der freien Plattenkanten (also Punkte, welche diese Kanten in zwei, oder drei, oder vier u. s. w. gleiche Theile theilen) durch die oben besprochenen Randklammern festhielt. Ein exactes Ausmessen der Abstände dieser Knotenlinien parallel den festen

1) Melde, Wied. Ann. 51. p. 669. 1894.

Kanten konnte nicht erfolgen, denn man erhält keine scharf ausgeprägten Knotenlinien, wie aus den Fig. 4, 5, 6 auf Taf. II zu erkennen ist.

Anders verhält es sich mit den Fällen, in denen nur Knotenlinien parallel den *freien* Kanten auftreten, in denen also $h = 1$ ist. Man sieht bei den ersten drei Figuren der Tafel II, bei denen dies der Fall ist, scharfe Linien, deren Abstände sich genau beobachten lassen. Ich habe diese Fälle $h = 1$ wegen der Möglichkeit einer scharfen Beobachtung bevorzugen müssen und hier nur Figuren mit Knotenlinien parallel den freien Plattenrändern ausgemessen.

In dem Falle, dass eine ungerade Anzahl von Knotenlinien parallel den freien Kanten auftritt, geht bei allen Beobachtungen die mittlere Knotenlinie mit grosser Genauigkeit durch den Mittelpunkt der Klangplatte, wie verschiedene der Figuren auf Tafel II zeigen. Es konnte darum unterlassen werden, die mittlere Knotenlinie in den Beobachtungsmittheilungen aufzuführen.

Es sind die Abstände A der Knotenlinien von der jeweils nächsten freien Plattenkante gemessen worden und zwar je an 5—7 Stellen. Dies war nothwendig, weil die Knotenlinien meist leicht wellenförmig gebogen waren. Ich gebe besonders der unvollkommenen Art der Erregung die Schuld hiervon. Denn zuweilen konnte ich bemerken, dass die Knotenfigur eine kleine Aenderung erfuhr, sobald eine andere Anstreichstelle gewählt wurde. Die mitgetheilten Zahlen sind Mittelwerthe aus den 5—7 Einzelmessungen, in Millimetern ausgedrückt. Die Länge der freien Kanten a, der angestemmten Kanten b und die Dicke D der Platte sind ebenfalls in Millimetern angegeben.

Klangplatte *J*.

Dimension: $a = 279{,}2$ $b = 87{,}98$ $D = 0{,}935$.

Schwingung	2 | 3	(drei Knotenlinien		$A =$ 23,67	23,87	
„	2 | 3	„ „		23,56	23,96	
„	2 | 4	(vier Knotenlinien)	16,85	62,23	62,75	17,23
„	2 | 4	„ „	16,91	62,37	62,70	17,18
„	2 | 4	(die andere freie Kante wurde mit dem Violinbogen gestrichen)	16,82	62,68	62,44	16,72
„	2 | 5	(fünf Knotenlinien)	12,89	48,30	49,01	13,38
„	2 | 5	(die andere Kante gestrichen)	13,10	48,67	48,55	12,98
„	5 | 2			39,11	39,21	

Klangplatte *M.*

Dimension: $a = 176{,}7$ $b = 88{,}95$ $D = 0{,}936$.

Schwingung	2|3	(drei	Knotenlinien)	$A =$ 23,74	24,08	
„	2|4	(vier | „)	17,10	63,00	63,56	17,08
„	2|5	(fünf | „)	12,94	49,06	49,40	13,46

Bildet man die Differenzen der beobachteten A und der halben Plattenbreite b, so bekommt man die Werthe y, d. s. die Abstände der Knotenlinien von der X-Axe, der Mittellinie der Platte. y/b ist das Verhältniss dieses Abstandes zur halben Plattenbreite. In der folgenden Zusammenstellung sind diese Werthe y/b gebildet und es sind hierbei die gleichartigen Beobachtungen zusammengefasst:

Klangplatte *J.*

$a/b = 3{,}173$.

Schwingung	2|3	(drei	Knotenlinien)	0	$\pm$ 0,729$_9$	
„	2|4	(vier	„)	$\pm$ 0,289$_3$	$\pm$ 0,807$_5$	
„	2|5	(fünf	„)	0	$\pm$ 0,4472	$\pm$ 0,851$_2$
„	5|2	(zwei	„)	$\pm$ 0,554$_9$		

Klangplatte *M.*

$a/b = 1{,}987$.

Schwingung	2|3	(drei	Knotenlinien)	0	$\pm$ 0,731$_2$	
„	2|4	(vier	„)	$\pm$ 0,288$_6$	$\pm$ 0,807$_9$	
„	2|5	(fünf	„)	0	$\pm$ 0,446$_5$	$\pm$ 0,851$_6$

Es seien nun den Beobachtungen die aus der Theorie sich ergebenden Resultate gegenüber gestellt. Die Auflösung der Gleichungen (21) und (22) (p. 371) in der in § 3 angegebenen Weise führt zu folgenden Werten y/b, welche auf Grund der Annahme $c/c_1 = 3$ berechnet wurden:

a/b	Ton	h	r^2	y/b		
3,173	2|3	1	17,25	0	$\pm$ 0,732$_0$	
3,173	2|4	1	32,0	$\pm$ 0,286$_1$	$\pm$ 0,818$_9$	
3,173	2|5	1	53,5	0	$\pm$ 0,439$_7$	$\pm$ 0,842$_4$
3,173	5|2	4	1,533	$\pm$ 0,537$_3$		
1,987	2|3	1	7,62	0	$\pm$ 0,730$_2$	
1,987	2|4	1	13,28	$\pm$ 0,286$_0$	$\pm$ 0,811$_8$	
1,987	2|5	1	21,3	0	$\pm$ 0,442$_3$	$\pm$ 0,849$_9$

Es ist darnach eine gute Uebereinstimmung dieser berechneten Werthe y/b mit den beobachteten zu erkennen.

§ 9. Beobachtungen der Knotenfiguren von Doppelschwingungen.

Es sind auf Taf. II die von mir beobachteten Knotenfiguren der drei Doppelschwingungen

$$2|3+4|1 \qquad 2|4+6|2 \qquad 2|3+4|2$$

abgebildet. Jede Doppelschwingung ist durch einen Schnittpunkt der Curven in Fig. 9 p. 376 bestimmt. Um mit grösserer Genauigkeit die Coordinaten der Schnittpunkte zu erhalten, als durch Entnehmen aus der Zeichnung möglich ist, wurden für die drei vorliegenden Fälle in der Nähe der Schnittpunkte Curvenpunkte genau berechnet. Durch graphische Interpolation gelangt man dann zu den genaueren Werthen der Schnittpunktscoordinaten, wie folgt:

	Ton 2|3	$a/b = 2{,}34$	$r^2h^2 = 9{,}990$
		2,37	10,207
	Ton 4|1	2,34	10,099
		2,37	10,127
folglich	Schnittpunkt $2\|3+4\|1$	$a/b = 2{,}357$	$r^2h^2 = 10{,}113$
	Ton 2|4	$a/b = 3{,}28$	$r^2h^2 = 34{,}29$
		3,29	34,49
	Ton 6|2	3,28	34,34
		3,29	34,39
	Schnittpunkt $2\|4+6\|2$	$a/b = 3{,}288$	$r^2h^2 = 34{,}352$
	Ton 2|3	$a/b = 3{,}16$	$r^2h^2 = 17{,}104$
		3,20	17,501
	Ton 4|2	3,16	17,191
		3,20	17,368
	Schnittpunkt $2\|3+4\|2$	$a/b = 3{,}175$	$r^2h^2 = 17{,}259$

Für die ersten beiden Doppelschwingungen ist der Berechnung die Annahme $c/c_1 = 3$ zu Grunde gelegt, für die letzte ist der aus der Bestimmung der Elasticitätsconstanten sich ergebende Mittelwerth $c/c_1 = 3{,}8$ angenommen. Dass eine selbst beträchtliche Aenderung von c/c_1 die Schnittpunktscoordinaten nur wenig ändert, sei durch folgende Zahlen dargethan. Man erhält für den Schnittpunkt $2|3+4|2$, wenn

$c/c_1 = 3{,}8$: $a/b = 3{,}175$, $r^2h^2 = 17{,}259$.
$= 6{,}0$: $= 3{,}210$, $= 17{,}650$.

Zu den angeführten Beobachtungen seien noch einige Bemerkungen gemacht:

Doppelschwingung $2|3+4|1$.

Die benutzte Platte E hatte das Kantenverhältniss $a/b = 2 \cdot 36$. Es sind mit ihr nur wenige Beobachtungen ausgeführt worden, da die Platte nach kurzem Gebrauche zersprang. Bei keiner der Beobachtungen habe ich die Schwingungszahl gemessen.

Doppelschwingung $2|4+6|2$.

Die benutzte Platte J hatte das Kantenverhältniss $a/b = 3{,}173$, während eigentlich die beobachtete Doppelschwingung das Verhältniss $a/b = 3{,}283$, also eine längere Platte erforderte. Trotzdem gab die Platte die ganze Reihe von Knotenfiguren für den Doppelton $2|4+6|2$. Die Platte hat sich dieser Doppelschwingung angepasst. Diese eigenthümliche Art der Accomodation scheint darauf zu beruhen, dass diejenigen Theile der Klangplatte nur äusserst geringe transversale Elongationen ausführen, welche sich nahe den festen Kanten befinden. Eine Platte, für welche, wie im vorliegenden Falle, die Kanten a zu klein sind, besitzt daher ideale feste Kanten, welche ausserhalb der Platte liegen, während ihre thatsächlich befestigten Kanten noch äusserst geringe Verrückungen erleiden. Somit kann eine etwas kürzere Platte eine längere vertreten. Analog ist der andere Fall, dass eine längere Platte wie eine kürzere schwingt.

Jeder der beobachteten Figuren ist die beobachtete Schwingungszahl z beigesetzt. Diese Schwingungszahlen zeigen Abweichungen voneinander bis zu ca. 4 Procent. Die Abweichungen müssen wohl besonders dem Umstande zugeschrieben werden, dass die entstehenden Töne häufig unrein sind, wahrscheinlich infolge der, trotz aller Vorsicht, etwas gewaltsamen Art, wie Randpunkte und innere Punkte der Platte festgehalten wurden.

Zu Fig. 16 ist zu bemerken, dass sich ein sehr scharf ausgeprägter Schnitt zweier Knotenlinien zeigt. Es haben Strehlke, Savart u. a. die Ansicht vertreten, dass sich Knotenlinien nie schneiden. Für das hier behandelte Problem ist durch die Fig. 16 jedenfalls gezeigt, dass dieser Satz nicht unbeschränkt ausgesprochen werden kann.

Doppelschwingung 2 | 3 + 4 | 2.

Die Klangplatte war die zur vorhergehenden Serie benutzte, hatte also ein Kantenverhältniss, das möglichst genau mit dem unter der Annahme $c/c_1 = 3{,}8$ berechneten übereinstimmte. Es sind den *beobachteten* Klangfiguren dieser Serie die *berechneten* mit beigefügt, nach der auf p. 373 geschilderten Weise, und der Beschauer kann sich unmittelbar ein Urtheil über die Uebereinstimmung bilden.[1])

Die Berechnung der Klangfiguren war in § 6 besprochen worden. Für den vorliegenden Fall 2 | 3 + 4 | 2 schreibt sich die Gleichung der Knotenlinien:

$$D K_1 \sin \frac{\pi x}{a} + B K_2 \sin \frac{3 \pi x}{a} = 0$$

wenn bedeutet:

$$K_1 = -\,0{,}02003\, \mathfrak{Sin}\left(4{,}274 \frac{y\pi}{a}\right) + \sin\left(4{,}033 \frac{y\pi}{a}\right)$$

$$K_2 = -\,0{,}004992\, \mathfrak{Cof}\left(5{,}124 \frac{y\pi}{a}\right) + \cos\left(2{,}874 \frac{y\pi}{a}\right).$$

Die Gleichung zerfällt in die beiden einzelnen Gleichungen:

$$\sin \frac{\pi x}{a} = 0$$

$$\frac{a}{\pi} \arcsin\left(\pm \frac{1}{2} \sqrt{\frac{D}{B} \cdot \frac{K_1}{K_2} + 3}\right) = 0\,,$$

deren erstere die für jedes Amplitudenverhältniss D/B bestehenden Knotenlinien $x = 0$ und $x = a$ (d. s. die angestemmten Kanten) liefert; deren letztere dagegen die mit dem D/B wechselnden Knotenfiguren angiebt. Ich habe dem Amplitudenverhältniss nacheinander die Werthe beigelegt

$$D/B = +\infty\,, \quad +5\,, \quad +2\,, \quad +1\,, \quad +{}^1/_2\,, \quad 0$$

und für jeden dieser Fälle eine hinreichende Anzahl zusammengehöriger Werthepaare x, y berechnet, die dann in ein Coordinatensystem eingetragen wurden. Negative Werthe D/B hätten zu keinen anderen Figuren geführt und sind weggelassen.

1) Die Figuren der *letzten Zeile auf Taf. II* enthalten die beobachteten Sandlinien nebst den berechneten Curvenpunkten. Auf den Originalnegativen sind letztere klar und scharf zu sehen, in den Reproductionen aber leider so mangelhaft wiedergekommen, dass der Beschauer nur mit Mühe das Urtheil über die Uebereinstimmung von Rechnung und Beobachtung sich bilden kann.

Die Photographien zeigen eine recht befriedigende Uebereinstimmung der berechneten Klangfiguren mit den beobachteten. Manche der kleinen Abweichungen darf wohl durch die Inhomogenität des Materials der Platte und deren verschiedene Dicke erklärt werden. Dass beide Factoren wirksamen Einfluss haben, geht daraus hervor, dass die Sandfiguren nicht durchaus symmetrisch sind.

Den Figuren sind wiederum die beobachteten Schwingungszahlen z beigefügt.

§ 10. Vergleichung der beobachteten und berechneten Schwingungszahlen.

Die meisten Beobachtungen von Schwingungszahlen habe ich an der Klangplatte J, für welche $a/b = 3{,}173$ war, ausgeführt. Sie seien im Einzelnen hier mitgetheilt:

Ton	z	Mittelwerth z	Ton	z	Mittelwerth z	Ton	z	Mittelwerth z
2 | 2	214	214	4 | 2	488		3 | 2	331	
				490	} 488,0		330	} 330,5
2 | 3	509			485		3 | 3	617	617
	506			489		3 | 5	1588	1588
	515					4 | 1	308	308
	513	} 509,4	2 | 4	949		4 | 3	784	
	510			938			777	} 780,5
	508			945		5 | 0	455	455
	508			948	} 940,7	5 | 1	505	
	506			942			502	} 503,5
				934		5 | 2	699	
2 | 3+4 | 2	506			934			700	} 699,5
	512							
	512	} 501,8	2 | 5	1542				
	500			1500				
	490			1520	} 1510			
	491			1462				
				1528				

Mit Hülfe der Gleichung (23) p. 375 ist die Schwingungszahl zu *berechnen*:

$$z = r^2 h^2 \cdot \frac{D\pi}{2a^2} \sqrt{\frac{c^2 - c_1^2}{12cs}} .$$

Setzt man die Constanten ein

$D = 0{,}0935$ cm $\qquad c = 799{,}2 \cdot 10^9$

$a = 27{,}92$ cm $\qquad c_1 = 209{,}3 \cdot 10^9$

$\varepsilon = 2{,}5072$

und entnimmt man der Fig. 9 die für $a/b = 3{,}173$ geltenden Werthe $r^2 h^2$, so erhält man die Schwingungszahlen z, welche im Folgenden mit den Mittelwerthen der Beobachtung zusammengestellt sind:

Schwingung	$r^2 h^2$	Schwingungszahl		Abweichung in Proc.
		berechn.	beob.	
2 2	7,37	217	214	− 1,4
2 | 2			509,4	+ 0,1
2 | 3 + 4 | 2	17,26	509	501,8	− 1,4
4 | 2			488,0	− 4,1
2 4	32,12	947	940,7	− 0,6
2 | 5	51,7	1524	1510	− 0,9
3 | 2	11,32	334	330,5	− 1,0
3 | 3	21,08	622	617	− 0,8
3 | 5	55,5	1637	1588	− 3,1
4 | 1	11,02	325	308	− 5,2
4 | 3	27,2	802	780,5	− 2,7
5 | 0	15,96	471	455	− 3,4
5 | 1	18,0	531	503,5	− 5,1
5 | 2	24,55	724	699,5	− 3,3

Mit einer etwas stärkeren Klangplatte habe ich drei Einzelschwingungen beobachtet. Die Constanten der Platte waren:

$D = 0{,}189$ cm $\qquad a/b = 2{,}971$

$a = 26{,}86$ cm $\qquad c\,c_1$ wie oben.

$\varepsilon = 2{,}51$

Es ergeben sich damit die folgenden Schwingungszahlen, die wieder mit den Beobachtungszahlen zusammengestellt sind:

Schwingung	$r^2 h^2$	Schwingungszahl z		Abweichung in Proc.
		berechn.	beob.	
2 1	2,24	145	133	− 8,0
2 | 2	6,63	429	406	− 5,4
2 | 3	15,29	989	940	− 4,9

Offenbar ist die Uebereinstimmung der beobachteten und berechneten Werthe z bei der dünneren Platte besser wie bei der stärkeren. Und für die dünnere Platte scheinen jene Schwingungen besonders grosse Abweichungen zu geben, bei denen eine grössere Anzahl sich kreuzender Knotenlinien auftreten, die Platte also in viele kleine Schwingungsfelder zerfällt. Diese Wahrnehmungen unterstützen die Ansicht, dass die Abweichungen der beobachteten z von den berechneten, die ja fast ausschliesslich nach derselben Seite stattfinden, durch die Nichterfüllung jener theoretischen Forderung zu erklären seien, nach welcher die Platte eine gegenüber ihrer Ausdehnung verschwindend kleine Dicke besitze. Diese Forderung ist zunächst bei der dünneren Platte am besten erfüllt; und dann lässt sich vermuthen, dass der störende Einfluss der Dicke einer Platte am geringsten ist, wenn die Platte in möglichst wenige, grosse Schwingungsfelder zerfällt.

Um die ausgesprochene Ansicht noch weiter zu unterstützen, wäre zweckmässig gewesen, auch an der stärkeren Platte die Töne mit mehreren sich kreuzenden Knotenlinien zu beobachten. Es ist mir aber nicht gelungen, die im Verhältniss sehr starke Platte in diese Schwingungen zu versetzen.

Bei der dünneren Platte habe ich den tiefsten Ton 2|0 nicht hervorbringen können. Schwingung 2|1 habe ich beobachtet, fand aber ein sehr abweichendes Resultat. Für die tiefen, brummenden Töne ist die Schwingungszahl sehr schwer zu bestimmen. Selbst Ton 2|2 zeigt noch eine grössere Abweichung.

Zusammenstellung der Ergebnisse.

Das behandelte Problem der transversalen Schwingung einer rechteckigen Platte, die zwischen zwei feste Wände gestemmt ist, lässt sowohl eine *völlig strenge, theoretische* Behandlung zu, als auch eine Beobachtung, die sich mit weit grösserer Genauigkeit an die Voraussetzungen der Theorie anschliesst, als es gemeinhin bei der üblichen Befestigung Chladni'scher Klangplatten der Fall ist. Die Schwingungen zerfallen in einfache und mehrfache. Die Klangfiguren der *einfachen Schwingungen* haben ein gitterförmiges Aussehen und bestehen aus sich kreuzenden, geraden, den Kanten parallelen

Knotenlinien. Die Knotenlinien parallel den befestigten Plattenkanten theilen die Platte in 1, 2, 3 ... gleiche Theile, die andere Schaar von Knotenlinien hat ungleiche Abstände voneinander, und zwar sind diese nahezu gleich den bei einem beiderseits freien, transversal schwingenden Stab auftretenden Knotenpunktsabständen. Die entstehenden Töne haben Schwingungszahlen, welche für verschiedene Platten von gleichem Kantenverhältniss proportional deren Dicke und umgekehrt proportional dem Quadrat deren Seitenlängen sind. Jeder Einzelschwingung entspricht im allgemeinen ein bestimmter Ton. Es giebt aber Plattenformate, bei denen zwei oder mehr verschiedene Einzelschwingungen denselben Ton liefern. Die Ueberlagerung zweier oder mehr solcher Einzelschwingungen führt zu einer *Doppelschwingung* oder allgemein *mehrfachen Schwingung.* Je nach dem Verhältniss der Intensitäten der beiden componirenden Einzelschwingungen ist die Klangfigur der mehrfachen Schwingung eine andere. Die Aenderung dieses Verhältnisses führt zu einer cyklischen Figurenfolge, die analog derjenigen ist, die bei schwingenden Membranen auftritt.

Soweit die Beobachtungen den theoretischen Annahmen nachzukommen vermögen, bestätigen sie die Theorie.

12. *Ueber das Lambert'sche Gesetz und die Polarisation der schief emittirten Strahlen; von Franz Koláček.*

In einer gleichbenannten Abhandlung[1]) berührt Hr. v. Uljanin in Kürze meine[2]) frühere Arbeit über denselben Gegenstand und veranlasst mich hierdurch zu einer Klarstellung des richtigen Sachverhaltes. Hr. v. Uljanin berechnet unter Benutzung der Zahlen $\sigma = 2{,}16$ bez. $\sigma' = 4{,}45$ für den Hauptbrechungs- bez. Hauptabsorptionsindex die von glühendem Platin unter einem gegebenen Emissionswinkel (i) ausgesandte totale Lichtintensität, vergleicht sie mit den Beobachtungsdaten von Möller, sowie auch mit meinen (l. c.) angeführten Zahlen und bemerkt hierzu: „wie man sieht, ist sie (die Theorie von Koláček) weder in Uebereinstimmung mit den beobachteten, noch mit meinen berechneten Werthen, welche beide eine deutliche Zunahme mit dem Emissionswinkel zeigen".

Hr. v. Uljanin hat dabei offenbar übersehen, dass meine damaligen Berechnungen *andere* Werthe der oben genannten Constanten zu Grunde liegen, nämlich $\sigma = 1{,}65$ (Kundt) an Stelle von 2,16 und $\sigma' = 3$ (Voigt) an Stelle von 4,45. Bei Benutzung der von Uljanin angegebenen Werthe stimmt nun meine Berechnung besser mit den Möller'schen Beobachtungsdaten als die Uljanin'sche, wie die folgende Tabelle zeigt. Die Intensität der zum Emissionswinkel $i = 0$ gehörigen Strahlung ist = 1 gesetzt.

	$i = 0°$	40°	50°	60°	70°	80°
Möller (beob.)	1,000	1,004	1,008	1,008	1,015	1,029
Koláček (1890); $\sigma = 1{,}65$, $\sigma' = 3$	1,000	1,00	1,01	0,99	0,96	0,87
„ (1897); $\sigma = 2{,}16$, $\sigma' = 4{,}45$	1,000	1,010	1,049	1,071	1,152	1,121
v. Uljanin (1897); $\sigma = 2{,}16$, $\sigma' = 4{,}45$	1,000	1,015	1,046	1,090	1,167	1,159
Koláček* (1897); $\sigma = 2{,}16$, $\sigma' = 4{,}45$	1,000	1,002	1,035	1,057	1,125	1,113

1) Koláček, Wied. Ann. **62.** p. 528. 1897.
2) Koláček, Wied. Ann. **39.** p. 236. 1890.

Dazu bemerke ich, dass die dritte Horizontalreihe nach meinen Formeln von 1890 berechnet ist, von denen jedoch eine einen praktisch unwesentlichen Rechnungsfehler enthält, den ich in dieser Abhandlung berichtigen werde. Die richtig gestellte Formel ergiebt die Zahlenwerthe der fünften Horizontalreihe *, und stimmt mit Möller's Zahlen bedeutend besser. Bei Benutzung gleicher Constanten scheint daher meine Theorie mehr zu leisten. Zum zweiten Abschnitte der Arbeit des Hrn. v. Uljanin bemerke ich, dass der Gedanke, es sei die theilweise Polarisation der Strahlung durch Brechung des Lichtes aus dem Metall bedingt, schon von anderen ausgesprochen worden ist (Ketteler, E. Wiedemann); die thatsächliche numerische Berechnung auf theoretischer Grundlage habe ich (l. c.) wohl zuerst gegeben, doch wird dies von Hrn. v. Uljanin nicht mehr erwähnt. Mit demselben $\sigma\sigma'$ berechnet, ergeben sich nach meiner uncorrigirten Formel vom Jahre 1890 *fast* dieselben, mit der corrigirten Formel *genau* dieselben Werthe, die von Hrn. v. Uljanin angeführt werden, und mit seinen Messungen sehr gut zusammen stimmen.

Genauere Berechnungen sind vor der Hand nicht möglich, da man die optischen Constanten $\sigma\sigma'$ im glühenden Zustande nicht kennt, daher Zahlenwerthe benutzen muss, welche dem kalten Zustande entsprechen. Aus diesem Grunde habe ich (l. c.) auch den Fall $\sigma = \infty\ \sigma' = \infty$ in Betracht gezogen und gezeigt, dass der Gehalt der Gesammtstrahlung an polarisirtem Lichte einer durch $(1 - \cos^2 i)/(1 + \cos^2 i)$ gegebenen Limite zustrebt, welche von den beispielsweise mit $\sigma = 2{,}16$ und $\sigma' = 4{,}45$ berechneten Werthen nicht zu sehr abweicht.[1])

2. Im Folgenden beabsichtige ich meine Theorie mit jener zu vergleichen, welche Hr. v. Uljanin aufgestellt hat und die, wie er selbst hervorhebt, im Grunde auf Kirchhoff zurückzuführen ist. In der That ist die Grösse, welche Kirchhoff[2]) als Emissionsvermögen eines Körpers definirt, identisch mit der Intensität des in einer bestimmten Richtung ausgestrahlten Lichtes, während das Absorptionsvermögen durch $1 - r$ gegeben

1) Die l. c., p. 253 angeführte Behauptung, dass für unendlich grosse Indices das Lambert'sche Gesetz genau gilt, beruht dagegen auf einem Fehlschluss, den ich hiermit berichtige.

2) Kirchhoff, Ges. Abh. p. 574.

ist, wobei r den zu entgegengesetzt verlaufenden Strahlen gegebener Wellenlänge und Polarisation zugehörigen Reflexionsfactor bedeutet. Dem Kirchhoff'schen Satze zufolge ist dann die Intensität J proportional mit $1 - r$, wobei die Proportionalitätsconstante C auch vom Emissionswinkel abhängig sein muss. Ist f die Grösse des austretenden Flächenelementes, so ist $f \cos i$ der Querschnitt des in der Emissionsrichtung ausgestrahlten (wie wir annehmen können cylindrischen) Büschels; dem obigen zufolge ist dann $C(1 - r)$ die Lichtmenge durch die Einheit dieses Querschnittes, daher $C(1 - r) \cos i$ die vom Flächenelemente f in der Emissionsrichtung ausgestrahlte Lichtenergie. Was zu thun erübrigt, besteht also darin, dass man r durch die optischen Constanten des Körpers $\sigma\,\sigma'$ ausdrückt.

Kirchhoff selbst mag an diese Consequenzen seines Satzes nicht gedacht haben, da seiner Zeit die Optik der absorbirenden Medien nicht jenen Grad von Sicherheit und Vertrauen besessen hat, welches ihr gegenwärtig zukommt, daher die Berechnung von r nach der Reflexionstheorie von Camhy als gewagt erscheinen müsste, davon abgesehen, dass hierzu nur spärliche experimentelle Daten vorlagen. Hrn. Uljanin's Verdienst in dieser Sache ist also unbestreitbar.

In Ergänzung meiner früheren Abhandlung beweise ich zuerst einen einfachen Satz der Beuungstheorie, dessen Gültigkeit ich seiner Zeit stillschweigend als bestehend angenommen habe, und verweise bezüglich des Uebrigen auf meine erste Abhandlung (l. c.).

3. Der glühende Körper sei begrenzt durch eine ebene Fläche Ω, deren Element dw sein soll und durch eine für Licht und Wärme undurchlässige Hülle Ω'. Wir legen durch Ω die $z = 0$-Ebene und bestimmen die positive z-Axe so, dass der Körper in das Gebiet der negativen z zu liegen kommt. Der übrige Raum R soll mit einem durchsichtigen Medium erfüllt sein von der Lichtgeschwindigkeit V. Sei daselbst φ eine der drei Lichtvectorcomponenten u, v, w, und sammt seinen Derivationen überall endlich und stetig. An der Hülle sei

$$\frac{\partial \varphi^*}{n} = 0, \quad \varphi^* = 0,$$

in der strahlenden Fläche seien diese Grössen vorgeschriebene Functionen der Zeit, also:

$$\varphi = \varphi^*(t), \quad \frac{\partial \varphi}{\partial n} = \frac{\partial \varphi^*}{\partial n}(t).$$

Sei ferner P ein Punkt des Raumes R, und r seine Entfernung von $d\omega$. Nach Kirchhoff's Darstellung des Huygens-schen Princips ist dann der Werth des φ in $P, \ldots \varphi(P)$, darstellbar durch die Wirkung einer einfachen und doppelten periodischen Schicht. Es ist also:

$$\varphi(P) = \varphi_1 + \varphi_2,$$

wobei gilt:

$$\varphi_1 = -\frac{1}{4\pi}\int \frac{d\omega}{r}\frac{\partial \varphi^*}{\partial n}\left(t - \frac{r}{V}\right) = -\frac{1}{4\pi}\int \frac{d\omega}{r}\frac{\partial \varphi^*}{\partial x}\left(t - \frac{r}{V}\right)$$

$$\varphi_2 = \frac{1}{4\pi}\int \frac{\partial}{\partial n}\left(\frac{1}{r}\varphi^*\left(t - \frac{r}{V}\right)\right) d\omega = \frac{1}{4\pi}\int \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{1}{r}\varphi^*\left(t - \frac{r}{V}\right)\right) d\omega$$

oder

$$\varphi_2 = \frac{1}{4\pi}\int \frac{d\omega \cos\gamma''}{r}\left[\frac{1}{r}\varphi^*\left(t - \frac{r}{V}\right) + \frac{1}{V}\frac{\partial \varphi^*}{\partial t}\left(t - \frac{r}{V}\right)\right].$$

Dabei bezieht sich die Integration auf die strahlende Fläche Ω und bedeutet γ'' den Winkel zwischen der positiven z-Richtung und der Richtung vom Punkte $d\omega$ zum Augenpunkte P.

Das Gebiet des R wird dort, wo z positiv ist, stark erhellt sein, jenes mit grösseren negativen z bleibt dagegen dunkel. In der Nähe der Ebene $z = 0$ (ausserhalb der Fläche Ω) wird ein continuirlicher Lichtübergang stattfinden, also ein durch Anwesenheit der Hülle bedingtes Diffractionsphänomen eintreten, das sich berechnen lässt, wenn die Bedingungen an Ω als gegeben zu betrachten sind. Durch den Rand der Fläche Ω denken wir uns eine krumme Fläche F gelegt, unterhalb deren praktisch schon Dunkelheit herrschen soll, wenn die Lichtwellenlänge als sehr klein vorausgesetzt werden kann. In diesem Falle wird dieses dunkle Gebiet und daher F sehr nahe an die $z = 0$-Ebene heranrücken. Ist P' ein Punkt dieses Gebietes, und P der bezüglich der Ebene $z = 0$ im Gebiete der positiven z symmetrisch gelegene Augenpunkt, so ist offenbar wegen der Eigenschaften der einfachen und doppelten Schichten:

$$\varphi_1(P) = \varphi_1(P'), \quad \varphi_2(P) = -\varphi_2(P').$$

Im dunkeln Gebiete ist:

$$\varphi_1(P') + \varphi_2(P') = 0,$$

daher:

$$\varphi(P) = 2\varphi_1(P) = 2\varphi_2(P) \tag{1}$$

und

$$\varphi_1(P) = \varphi_2(P); \tag{2}$$

diese Relationen gelten für alle Punkte jenes Theiles des $+z$-Gebietes, welcher als Spiegelbild des unteren dunkeln Gebietes zu betrachten ist.

Für sehr kleine Wellenlängen und Entfernungen, welche gegen dieselbe sehr gross sind, darf man auch setzen

$$\varphi_2 = \frac{1}{4\pi}\int \frac{d\omega}{rV} \cos\gamma'' \frac{\partial \varphi^*}{\partial t}\left(t - \frac{r}{V}\right).$$

Das Ausstrahlen erfolgt aus Flächenelementen und nicht aus Punkten. Wir müssen also annehmen, dass jedes Flächenelement von Ω nach allen Richtungen *ebene* elementare Wellen aussendet, deren Amplitude zwar an allen Elementen $d\omega$ gleich, deren Phase aber von Ort zu Ort verschieden ist. Betrachten wir zuerst jene ebenen Elementarwellen, welche insgesammt nach einer Richtung α', β', γ' verlaufen, und nehmen an, es seien *nur* diese vorhanden. Es ist dann in der glühenden Fläche Ω:

$$\varphi^*(t) = \int\left(t - \frac{x\cos\alpha' + y\cos\beta' + z\cos\gamma'}{V} + \vartheta\right),$$

daher

$$\frac{\partial \varphi^*}{\partial z}(t) = -\frac{\cos\gamma'}{V}\frac{\partial \varphi^*}{\partial t}.$$

Die Relation $\varphi'(P) = \varphi_2(P)$ ergiebt:

$$\frac{1}{4\pi}\int \frac{d\omega}{Vr}(\cos\gamma'' - \cos\gamma')\frac{\partial \varphi^*}{\partial t}\left(t - \frac{r}{V}\right) = 0.$$

Ist der Augenpunkt sehr weit gelegen, so ist auch $\cos\gamma''$ als constant anzusehen und wegen $\cos\gamma'' \gtrless \cos\gamma' = 0$ folgt

$$\int \frac{d\omega}{Vr}\frac{\partial \varphi^*}{\partial t}\left(t - \frac{r}{V}\right) = 0$$

und daher auch

$$\varphi(P) = 0.$$

Es folgt daraus, dass bei obiger Annahme über das Leuchten der Oberflächenelemente die Lichtbewegung in einem sehr ent-

fernten Augenpunkte P nur durch diejenigen elementaren Beugungswellen der strahlenden Fläche Ω erzeugt werden kann, welche schon in ihr die Richtung zum Augenpunkte besitzen. Diesen Satz habe ich in meiner ersten Abhandlung über diesen Gegenstand stillschweigend als richtig vorausgesetzt. Es folgt weiter daraus, dass im Ausdrucke

$$\varphi(P) = \frac{\cos'' \gamma}{2\pi r V} \int d\omega \frac{\partial \varphi^*}{\partial t}\left(t - \frac{r}{V}\right)$$

unter $\partial \varphi^* / \partial t$ nur jener Antheil der gleichbezeichneten Grösse zu verstehen ist, welcher zu der strahlenden Fläche ebenen, zum jeweiligen Augenpunkte gerichteten Wellen entspricht.[1])

Ist daher A die Amplitude dieser elementaren Wellen, φ^* selbst eine periodische Function der Zeit, λ die Länge der

1) Das von den einzelnen Theilen der Oberfläche ausgehende Licht ist im allgemeinen incohärent. Dieselbe muss demnach in Flächenelemente ω getheilt werden, von denen jedes cohärentes Licht aussendet. Diese Elemente sind nicht beliebig wählbar, sondern gegebene und von der Richtung der Ausstrahlung unabhängige Flächen. Denn legt man n der Tiefe z unter der Oberfläche zu derselben parallel eine Schicht von der Dicke dz, und auf ihr eine Fläche ω, so wird das Volumenelement $dz \,.\, \omega$ als Erreger von cohärenten Wellen anzusehen sein, sobald es nur alle jene Molecüle enthält, welche cohärentes Licht aussenden. Die Zahl derselben kann eventuell auch auf *eins* herabsinken. Ebenso wie ω, ist auch dz eine physikalische Grösse und nicht ein mathematisches Differential, welches inlimitell beliebig klein gewählt werden darf. Die in einer bestimmten Richtung ausgesendeten Wellen erfüllen einen Cylinder, dessen Basis ω, und dessen Leitlinien dieser Richtung parallel sind. Der Austritt aus der Oberfläche in Luft findet dann in einer gleich grossen Oberfläche ω statt. Auf diese ist die Integration bei Bildung von $\varphi(P)$ zu beziehen, die daher stammende Intensität zu berechnen, und die Intensitäten von allen ω zu summiren. Der Ausdruck für die Gesammtintensität ist daher mit $\cos^2 \gamma''$ und A^2 proportionirt. Wesentlich anders ist es, wenn die dem Augenpunkte von der *ganzen* Fläche Ω zugestrahlten Wellen insgesammt cohärent sind, wenn sie beispielsweise herrühren von der durch einen leuchtenden fernen Punkt erzeugten Spiegelung. In diesem Falle ist die Fläche Ω in Huyghens-Kirchhoff'sche Zonen zu theilen, die hier Ellipsen sind und die Integration ist über das ganze Ω auszudehnen und dann erst die Intensität zu bilden. Die Rechnung ergiebt das bekannte Resultat, dass, von einer Reflexionsconstante und einer hierdurch bedingten Phasenconstante abgesehen, die Bewegung in P so gross ist, als sie bei Abwesenheit des Spiegels im Spiegelpunkte P' bestehen würde. Der Factor $\cos \gamma''$ fällt dabei aus.

Welle, so ist die Lichtintensität im Punkte P proportional mit

$$\frac{\cos^2 \gamma''}{\lambda^2 r^2} \cdot A^2.$$

Dieses schon in meiner ersten Arbeit angegebene und weiter verwendete Resultat lässt sich noch anders ausdrücken. Es sei φ eine der Componenten der electrischen Kraft im Sinne der electromagnetischen Lichttheorie; infolge dessen ist auch die gesammte electrische Kraft am Orte P mit $\cos \gamma'' A/\lambda r$ proportional und gleiches gilt von der magnetischen Kraft. Es ist dann dem Poynting'schen Satz zufolge die im Orte P in der Zeiteinheit durch eine zu r senkrechte Flächeneinheit hindurchgehende Lichtenergie mit $\cos^2 \gamma'' A^2/\lambda^2 r^2$ proportional.

4. Ebene Wellen, die sich aus einem absorbirenden Körper in ein durchsichtiges Medium so herausbrechen sollen, dass aus ihnen gewöhnliche Wellen (ohne Extinctionsindex) entstehen, müssen in demselben (nach der Bezeichnungsweise von Voigt) *inhomogen* sein und zwar muss die Richtung der Extinctionsnormale mit dem Einfallslothe zusammenfallen. Wellen von anderem Charakter verschwinden nach dem Austritt schon in nächster Nähe der strahlenden Fläche, wie dies schon l. c. näher besprochen wurde. Wir denken uns nun den strahlenden Körper durch parallele Schnitte in dünne Schichten von der Dicke dz zerschnitten.

Bezeichnet man mit A_s bez. A_p die Schwächungsfactoren der Amplituden im senkrecht bez. parallel zur Emanationsebene polarisirten Lichte beim Austritte in das durchsichtige Medium, mit a_s^2 bez. a_p^2 die Amplitudenquadrate knapp unter Ω im strahlenden Körper und bedenkt, dass wegen der Incohärenz des von den einzelnen Schichten ausgesendeten Lichtes die Grössen a_s^2 und a_p^2 durch die Summen der von den einzelnen Schichten herrührenden Amplitudenquadrate gegeben sind, berücksichtigt man schliesslich die im Körper durch Absorption erfolgende Schwächung derselben, so ergiebt sich die Intensität im Augenpunkte proportional mit

$$\frac{\cos^2 \gamma'' A_s^2}{\lambda^2 r^2} \frac{\alpha_s^2}{s'} \quad \text{bez.} \quad \frac{\cos^2 \gamma'' A_p^2}{\lambda^2 r^2} \cdot \frac{\alpha_p^2}{s'}.$$

Dabei bedeutet $\alpha_p^2 dz$ bez. $\alpha_s^2 . dz$ das von einer Schicht dz in der Tiefe z überhaupt ausgesendete Amplitudenquadrat und

$$\alpha_s^2\, dz\, .\, e^{-\frac{2\pi}{\lambda} s' z} \quad \text{bez.} \quad \alpha_p^2\, dz\, e^{-\frac{2\pi}{\lambda} s' z}$$

den Werth dieser Grössen beim Anlangen in der Grenzebene, und s' den Absorptionsindex der Wellen, die im Körper sich längs einer Wellennormale fortpflanzen, welche mit dem Einfallslothe den Winkel γ einschliesst, während die Extinctionsnormale in die z-Axe fällt.

Die Grössen α_s und α_p hängen, wie schon (l. c.) angeführt wurde, in vollständig unbekannter Weise von γ ab. Ich machte (l. c.) die Annahme, dass sie *gleich* und von γ in erster Näherung unabhängig sind. Für sehr stark brechende Körper ist dies ohne weiteres gestattet, und um so mehr bei absorbirenden Körpern, wo der Brechungsindex mit wachsendem γ wächst. Freilich haben sich in neuester Zeit die Versuchsergebnisse von Kundt, denen zufolge der Brechungsindex der Metalle mit der Temperatur stark wachsen soll, nicht bestätigt, und ist diese Stütze meiner damaligen Annahme als nicht mehr bestehend zu betrachten. Nichts destoweniger behalte ich sie auch jetzt noch bei, weil sie zu Endformeln führt, die mit der Erfahrung genügend übereinstimmen. Es folgt daraus für die Gesammtstrahlung die Formel:

$$J = \frac{\cos \gamma''^2}{s'} (A_s^2 + A_p^2) \tag{3}$$

und für das Verhältniss des polarisirten Antheils zum gesammten Lichte:

$$\frac{J_s - J_p}{J_s + J_p} = \frac{A_s^2 - A_p^2}{A_s^2 + A_p^2}. \tag{4}$$

Die Grössen A_s^2 und A_p^2 kann man ohne weiteres berechnen, wenn die Constanten der Brechung und Absorption gegeben sind. Ich benutzte seiner Zeit die Formeln der von mir entwickelten electromagnetischen Theorie, welche übrigens in ihren Folgerungen mit der Voigt'schen oder Drude'schen Theorie vollständig zusammenfällt, sobald man den Neumann'schen Vector meiner Theorie (die magnetische Kraft) den Betrachtungen zu Grunde legt. Man kann also bei der Berechnung obiger Grössen auch von diesen Theorien ausgehen.

Ist σ der Hauptbrechungsindex, σ' der Hauptabsorptionsindex bezogen auf das durchsichtige Medium, R, s, s' Brechungs-

und Absorptionsindex für die im absorbirenden Körper verlaufenden Wellen, deren Normale mit dem Lothe den Winkel γ einschliesst, und deren Absorptionsnormale in dieses Loth fällt, so gelten die Formeln (l. c. p. 250):

$$(5)\quad \sin\gamma'' = s\sin\gamma,\quad s^2 - s'^2 = \sigma^2 - \sigma'^2,\quad s\,s'\cos\gamma = \sigma\,\sigma'.$$

Aus ihnen folgt:

$$(6)\quad \begin{cases} 2\,s'^2 = \sqrt{\theta} + \sin^2\gamma'' - \sigma^2 + \sigma'^2, \\ 2\,s^2 = \sin\gamma''^2 + \sigma^2 - \sigma'^2 + \sqrt{\theta}, \\ 2\,s^2\cos^2\gamma = \sigma^2 - \sigma'^2 - \sin^2\gamma'' + \sqrt{\theta}, \\ s^2\cos^2\gamma + s'^2 = \sqrt{\theta}, \\ \theta = (\sigma^2 - \sigma'^2\sin^2\gamma'')^2 + 4\,\sigma^2\sigma'^2; \end{cases}$$

ferner ist:[1])

$$A_p^2 = \frac{4\,(s^2\cos^2\gamma + s'^2)}{(s\cos\gamma + \cos\gamma'')^2 + s'^2}\cdot\frac{1}{\sqrt{\theta} + \sin^2\gamma''},$$

$$A_s^2 = \frac{4\,(s^2\cos^2 + s'^2)}{(s\cos\gamma + \cos\gamma''(\sigma^2 - \sigma'^2))^2 + [s' + 2\,\sigma\,\sigma'\cos\gamma'']^2}.$$

Dies führt zu den zwei Hauptgleichungen meiner Theorie:

$$(7)\quad \begin{cases} J_s = \text{const.}\cos^2\gamma''.\dfrac{\sqrt{\Theta}}{s'}\dfrac{1}{(s\cos\gamma + \cos\gamma''(\sigma^2 - \sigma'^2))^2 + (s' + 2\,\sigma\,\sigma'\cos\gamma'')^2}, \\ J_p = \text{const.}\cos^2\gamma''.\dfrac{\sqrt{\Theta}}{s'}\cdot\dfrac{1}{\sqrt{\theta} + \sin^2\gamma''}\cdot\dfrac{1}{(s\cos\gamma + \cos\gamma'')^2 + s'^2}. \end{cases}$$

1) In den zwei ersten Formeln auf p. 250 (l. c.) soll statt R'' stehen R''/R. Das Amplitudenquadrat der aus dem Metalle gebrochenen Welle ist dann:

$$\frac{4\,(s^2\cos^2\gamma + s'^2)}{(\sigma^2 + \sigma'^2)\,((s\cos\gamma + \cos\gamma'')^2 + s'^2)}.$$

Dagegen ist das Amplitudenquadrat der ins Metall einfallenden Welle laut Formel (12) auf p. 247

$$\frac{s^2\cos\gamma^2 + s'^2 + s^2\sin^2\gamma}{\sigma^2 + \sigma'^2},$$

oder auch

$$\frac{\sqrt{\theta} + \sin^2\gamma''}{\sigma^2 + \sigma'^2}.$$

Damit ergiebt sich die Formel für A_p^2 im Texte. In der ungenauen Formel von 1890, ebenso auch in dem zugehörigen Werthe des J_p steht statt des Factors $\sqrt{\theta} + \sin^2\gamma''$ im Nenner der in praxi allerdings wenig verschiedene Ausdruck $\sigma^2 + \sigma'^2$.

5. Bei derselben Bezeichnungsweise ergiebt der Kirchhoff'sche Satz:

$$J_s = \text{const.}\,(1 - r_s)\cos\gamma'', \quad J_p = \text{const.}\,(1 - r_p)\cos\gamma'',$$

und nach Einsetzen der Werthe des $1 - r_s$ und $1 - r_p$:

$$1 - r_p = \frac{4\cos\gamma''\, s\cos\gamma}{(s\cos\gamma + \cos\gamma'')^2 + s'^2} = \frac{4\cos\gamma''\,\sigma\sigma'}{s'} \cdot \frac{1}{(s\cos\gamma + \cos\gamma'')^2 + s'^2},$$

$$1 - r_s = \frac{4\cos\gamma''.\, s\cos\gamma\,(\sqrt{\theta} + \sin^2\gamma'')}{(s\cos\gamma + \cos\gamma''(\sigma^2 - \sigma'^2))^2 + (s' + 2\,\sigma\sigma'\cos\gamma'')^2}$$

$$= \frac{4\cos\gamma''\,\sigma\sigma'}{s'} \cdot \frac{\sqrt{\theta} + \sin^2\gamma''}{(s\cos\gamma + \cos\gamma''(\sigma^2 - \sigma'^2))^2 + (s' + 2\,\sigma\sigma'\cos\gamma'')^2}.$$

Die Endformeln:

$$(8)\quad \begin{cases} J_p = \text{const.}\,\dfrac{\cos^2\gamma''}{s'} \cdot \dfrac{1}{(s\cos\gamma + \cos\gamma'')^2 + s'^2}, \\ J_s = \text{const.}\,\dfrac{\cos^2\gamma''}{s'} \cdot \dfrac{\sqrt{\theta} + \sin^2\gamma''}{(s\cos\gamma + \cos\gamma''(\sigma^2 - \sigma'^2))^2 + (s' + 2\,\sigma\sigma'\cos\gamma'')^2} \\ \quad = J_p \cdot \dfrac{\sqrt{\theta} + \sin^2\gamma''}{(s'\cos\gamma'')^2 + (s\cos\gamma\cos\gamma'' + \sin^2\gamma'')^2}. \end{cases}$$

Die Formeln meiner Theorie $J_p^{(7)}\ J_s^{(7)}$ bekommt man aus den Kirchhoff'schen $J_p^{(8)}\ J_s^{(8)}$ vermittelst der Relationen:

$$J_s^{(7)} = J_p^{(8)} \cdot \frac{\sqrt{\theta}}{\sqrt{\theta} + \sin^2\gamma''}, \qquad J_s^{(7)} = J_s^{(8)} \cdot \frac{\sqrt{\theta}}{\sqrt{\theta} + \sin^2\gamma''}.$$

Für den Antheil der gesammten Strahlung an polarisirtem Lichte ergeben also beide Theorien gleiche Werthe. Für die Gesammtstrahlung selbst ergiebt meine Theorie einen

$$\frac{\sqrt{\theta}}{\sqrt{\theta} + \sin^2\gamma''}$$

grösseren Werth. Nun ist

$$\frac{\sqrt{\theta}}{\sqrt{\theta} + \sin^2\gamma''} = g = 1 - \sin^2\gamma''.\frac{1}{\sigma^2 + \sigma'^2} + 2\sin\gamma''^4 \cdot \frac{\sigma'^2}{(\sigma'^2 + \sigma^2)^2} + \ldots$$

Kalte Metalle besitzen einen Absorptionsindex der Grössenordnung 3—5; man wird denselben im glühenden Zustand nicht überschätzen, wenn man für ihn etwa das Doppelte ansetzt. Nehmen wir daher $\sigma' = 10$; σ, auf dessen Grösse nicht viel ankommt, sei etwa 1 (für Silber und Gold ist $\sigma = 0{,}2$, für die anderen etwa 2), so ergiebt sich in erster Näherung:

$$g = 1 - \sin^2\gamma''.\tfrac{1}{100}\ldots$$

Es wird also selbst bei Emissionswinkeln $\gamma'' = 90^0$ zwischen meiner und Kirchhoff's Formel höchstens ein Unterschied von einem Procent bestehen, für kleinere Winkel ist derselbe noch weit kleiner.

Der Unterschied zwischen der aus Kirchhoff's Satze abgeleiteten und meiner Theorie ist also der folgende. Erstere beruht auf den beiden Sätzen der mechanischen Wärmetheorie, sowie noch auf der Hypothese, dass vollkommen schwarze Körper existiren. Diese Hypothese wird von Kirchhoff selbst als wesentliches Hülfsmittel seiner Beweisführungen angesehen. Schwarze Körper im Sinne Kirchhoff's existiren aber nicht, wenigstens dann nicht, wenn sie glatte Oberflächen besitzen. Denn ist auch der Brechungsexponent σ des schwarzen Körpers gleich 1 (mit Bezug auf das Medium, in welches hinein die Strahlung stattfindet), so reflectiren diese Körper immerhin Licht und zwar um so mehr, je stärker sie absorbiren und je grösser die Neigung des auffallenden Strahles ist conform mit unseren Erfahrungen an Körpern mit Oberflächenfarben. Für senkrechte Incidenz ist beispielsweise der Reflexionsfactor gegeben durch $\sigma'^2/(4+\sigma'^2)$, für streifende Incidenz ist sogar $r_p = 1$. Inwiefern Körper mit *matten* Oberflächen die Eigenschaften eines „schwarzen" Körpers besitzen können, muss weiterem Studium überlassen werden, ebenso wie auch die Frage, ob entgegen dem Ausspruche Kirchhoff's die *reale* Existenz *schwarzer* Körper für den Beweis seines berühmten Satzes wirklich wesentlich ist.

Meine Theorie steht auf rein optischem Boden, ist aber insofern nicht hypothesenfrei, als sie bezüglich der Amplitudenstrahlung im Inneren des glühenden Körpers eine Annahme machen muss, nämlich die, dass die Amplitudenstrahlung vom Emissionswinkel nicht abhängt.

Prag, den 15. November 1897.

(Eingegangen 17. November 1897.)

13. *Schwingungszahlenbestimmungen bei sehr hohen Tönen; von Ant. Appunn.*[1])

Ueber Beobachtungen sehr hoher Töne wie auch über die Mittel zur Darstellung hoher Töne hat schon so mancher Austausch verschiedener Anschauungen stattgefunden; jedoch ergaben die verschiedenen Versuchsmethoden auch stets die verschiedensten und sich oft widersprechendsten Resultate.

Das Beobachten sehr hoher Töne erfordert eine mit grossen Anstrengungen verbundene Uebung. Versuche mit hohen Tönen, von Fall zu Fall, führen meistens zu irrthümlichen Resultaten. Das Gehör lässt sich durch ausdauernde Uebung so heranbilden, erziehen, dass es im Stande ist, einen musikalischen Ton in jeder, auch in der höchsten Tonlage festzustellen, zu bestimmen.

Diese Fähigkeit hat z. B. mein Gehör durch jahrelange Uebung soweit erreicht, dass ich in der Lage bin, den Beweis dieser Thatsache experimentell führen zu können.

Und doch wird in der bezeichneten Abhandlung der Versuch gemacht, Differenzen an meinen Apparaten bis zu 40000 Schwingungen nachzuweisen.

Auf p. 777 heisst es wörtlich: „Was die untersuchten Apparate anbetrifft, können wir nicht umhin, unserer Verwunderung darüber Ausdruck zu geben, dass eine so verdiente Firma, wie die Appunn'sche, Schwingungszahlen an die Gabeln und Pfeifchen zu schreiben vermochte, die um Beträge bis zu 40000 von den wahren abweichen. Wie viele Physiker, Physiologen und Ohrenärzte sind dadurch getäuscht worden."

Diese negativen Resultate über die Tonhöheangaben der hohen Stimmgabeln und ganz insbesondere meiner hohen Pfeifchen können nur allein durch die verfehlten Prüfungsmethoden hervorgerufen worden sein.

1) C. Stumpf u. M. Meyer, Wied. Ann. **61.** p. 760—779. 1897.

Sehr merkwürdig muss es doch erscheinen, dass die hohen Stimmgabeln und die hohen Pfeifchen die Prüfungsversuche bis zu 8000 Schwingungen als richtig angegeben bestehen, aber von da an aufwärts Differenzen aufzeichnen sollen, die die aufsteigenden Töne zu Tonhöhen herunterstimmen, die kaum diese 8000 Schwingungen übersteigen, während doch der Tonkörper immer kleiner wird.

Sobald man bei der sechsgestrichenen Octave angekommen ist, erklingt von da an aufwärts fast ein Ton wie der andere. Besonders schwierig ist die Beobachtung der Stimmgabeln, weil der Ton in hoher Lage unangenehm scharf klingt und das Streichen mit dem Bogen ein vernehmbares Geräusch verursacht, wodurch die Aufmerksamkeit für die Beobachtung der eigentlichen Tonhöhe wesentlich beeinträchtigt wird. Auch die Combinationstöne sind hier nicht mehr mit Sicherheit anzuwenden. Man ist also darauf angewiesen, die hohe Tonfolge einigermaassen durch Berechnung des Stufenfalles der Längen der Gabelzinken erreichen zu müssen, wobei man jedoch sein geübtes Ohr immerhin als Hauptstütze zu Hülfe nehmen muss. Durch reiche Erfahrungen kommt man auch zu Hülfsmitteln, die selbst diese schwierige Arbeit erleichtern.

Es ist z. B. Niemanden möglich, die Appunn'sche Stimmgabelreihe, die schon so viel besprochen worden ist, in unmittelbarer Nähe der Schallquelle auf die richtig auf- oder absteigende Tonfolge zu prüfen; denn es kann eine Gabel schwächer oder stärker als die Nachbargabel erklingen; das kann durch verschiedene Beschaffenheit des Metalles veranlasst werden, wodurch die grössten Täuschungen und Irrthümer entstehen können. Klingt die zunächst höhere Gabel etwas schwächer als die vorherige, so erscheint der höhere Ton stets tiefer. Will man sich von der Richtigkeit der Stufenfolge des Appunn'schen Stimmgabelapparates überzeugen, dann lasse man die Stimmgabeln durch einen Gehülfen langsam anstreichen, während man die Töne in einem anstossenden zweiten Zimmer beobachtet. Die Töne treten hier ohne die Nebengeräusche auf und der aufmerksame und besonders sachkundige Beobachter wird die zum Theil unglaublichen Ausstellungen, die diese Serie schon erfahren musste, suchen müssen. Dieses Experiment habe ich in Gemeinschaft Preyer's wiederholt

angestellt. Dieselben Experimente haben auch Preyer zu sagen veranlasst, wie früher[1]) angeführt ist: „dass man vollkommen deutlich erkenne, wie bei der Gabelserie die Töne bis zum letzten immer höher werden".

Diese Gabelserie, aus der Werkstätte meines verstorbenen Vaters, mit der diese Beobachtungen angestellt wurden, ist noch in meinem Besitz.

Sie ist noch heute ein Musterexemplar, nach dem ich schon so manches Stück nachgebildet habe. Dass damit so viele Physiker, Physiologen und Ohrenärzte getäuscht worden sein sollten, ist eine sehr gewagte Behauptung. Wer sich diese Gabelreihe von mir vorführen lässt, gewinnt die Ueberzeugung der richtigen Folge der Tonreihe voll und ganz.

Ueber das Exemplar des Berliner Seminars kann ich mir ein Urtheil nicht erlauben, ich kenne es nicht, behaupte aber immerhin, dass es die groben Differenzen, die ihm die Abhandlung nachweist, nicht zeigt; jedoch ist ein Irrthum oder Versehen bei der Zusammensetzung nicht auszuschliessen.

Mag es nun mit den hohen Gabeln zweifelhaft stehen, so ist man eben um das Mittel, den gründlichen Beweis für die Richtigkeit zu liefern ausser Stand gesetzt, weil man den Tonkörper nicht durch bestimmte Berechnung herstellen kann; ein gutes Gehör ist hier nur allein maassgebend.

Die von mir angegebenen Schwingungszahlen sind unter solchen Umständen auch ermittelt und ich behaupte auch fest und sicher, dass die Angaben nahezu richtig sind; das Gegentheil kann durch die bis jetzt angewandten Prüfungsmethoden absolut nicht nachgewiesen werden. Solange die Gabelzinke durch Schreib- und Streichvorrichtung belastet werden muss, kann die Tonhöhe einer hohen Gabel mit Sicherheit nicht bestimmt werden. Ein Feilenstrich schon kann die kleine Gabel um hunderte von Schwingungen verändern, wie viel mehr noch eine Belastung der Gabelzinke. Gerade die schwierige und unsichere Behandlung der Darstellung hoher Töne durch Stimmgabeln hat mich veranlasst, die Darstellung sehr hoher Töne durch Pfeifchen zu ermöglichen.

Die Körperlänge der Pfeifchen kann bis zur höchsten Höhe

1) l. c. p. 778.

genau berechnet und auch praktisch ausgeführt werden. In der Abhandlung[1]) heisst es zwar: „Die blosse Berechnung aus den Dimensionen der Klangquelle leitet nicht sicher, da wir die Bedingungen und Gesetze der Tonbildung bei winzigen Pfeifchen nicht hinreichend übersehen können."

Allerdings lassen sich die Bedingungen und Gesetze der Tonbildung auch bei den kleinsten Pfeifen übersehen. Die Tonbildung entsteht in der kleinsten ebenso wie in der grössten Pfeife unter gleichen gesetzmässigen Bedingungen; deshalb ist uns auch die Möglichkeit geboten, die Pfeifenlänge für jede Schwingungszahl bestimmen zu können.

Für die Berechnung der Pfeifenlängen ist die harmonische Tonreihe, die man durch Theilung der schwingenden Saite erhält, maassgebend. So ist z. B. das Verhältniss der Octave = 1 : 2. Soll die Octave mit dem Grundton rein zusammenstimmen, so muss, bei gleichem Winddruck der Anblasevorrichtung, die Länge für die Octave im Verhältniss 4 : 2 und der Querschnitt wie 4 : 3 stehen, weil die Hälfte des Querschnittes erst auf die Doppeloctave fällt. Die Tonstärke nimmt natürlich auch mit der Verminderung des Querschnittes ab, sodass dieselbe nach der Höhe soviel abnimmt, dass in den höchsten Tonregionen kaum mehr ein Ton wahrgenommen und deshalb schwer beobachtet werden kann. Man muss also nach der Höhe hin eine Steigerung der Tonqualität zu erreichen suchen. Dieses Mittel ist uns auch gegeben in der Flöte und dem Piccolo.

Flöte und Piccolo sind durch ihre ganzen Tonscalen gleichmässig mensurirt und doch sind alle Octaven, bei richtiger Behandlung, bis zur äussersten Höhe rein und von wirksamer Tonstärke. Die Theilung der Octaven vollzieht sich hier auch im Verhältniss 2 : 1; aber die Octave wird noch durch doppelten Winddruck hervorgerufen. Die Orgelpfeife zeigt diesen Vorgang noch greifbarer. Die offene Pfeife schlägt bei starkem Wind in die Octave über, die zum Grundton der Pfeife genau im Verhältniss 1 : 2 steht. Die gedeckte Pfeife schlägt unter denselben Umständen in die Duodecime über, genau im Verhältniss 1 : 3. Also $^1/_3$ der ganzen Länge ergiebt, bei gleicher

1) l. c. p. 760.

Mensur des Tonkörpers, demnach bei genügendem Winddruck die Quinte der Octave mathematisch richtig an. Wird der Winddruck bei beiden sich überblasenden Pfeifen vermindert dadurch, dass man die Kernspalte oder Stimmritze enger macht, erscheint bei beiden Pfeifen der Grundton.

Auf Grund dieser Thatsache habe ich meine Pfeifchen construirt und zwar nach meiner Ueberzeugung mit Erfolg.

Der Querschnitt meiner Pfeifchen ist durchweg gleich gross. Die Längen sind den Schwingungszahlen umgekehrt, der Winddruck den Schwingungszahlen direct proportional.

Um die nöthigen Winddrucksgrade zu erhalten, bediene ich mich der einfachen Wasserwaage, wie sie die Orgelbauer zur Messung ihres Winddruckes bei Orgeln anwenden. Eine Wassersäule, die man auf 60 cm Höhe ansteigen lassen kann, zeigt jeden Grad des Druckes an einer angebrachten Scala an.

Zum Einsetzen der Pfeife ist eine Vorrichtung an dem Windmesser angebracht. Mit etwas Uebung lässt sich dieser Apparat durch Einblasen mit dem Munde dirigiren, oder man kann einen gewöhnlichen Blasebalg anlegen. Meine Pfeifchen sind gedeckt und haben einen lichten Durchschnitt von 5 mm.

Pfeifchen	Körperlänge			Druck	Schwingungen
e^4	25,6 mm	macht	bei	25 mm	= 2 500
e^5	12,8 „	„	„	50 „	= 5 000
e^6	6,4 „	„	„	100 „	= 10 000
e^7	3,2 „	„	„	200 „	= 20 000
e^8	1,6 „	„	„	400 „	= 40 000
gis^8	1,28 „	„	„	500 „	= 50 000

Diese Tonhöhen lassen sich auch durch Anblasen der Pfeifchen mit dem Munde, ohne Messapparat, gut hervorbringen, man muss nur dabei beobachten, dass die Pfeifchen so stark angeblasen werden müssen, dass sie sich eben überschlagen wollen; eine Grenze findet sich auch hierfür. Schlagen die hohen Töne über, so hört man sie nicht mehr; denn der überschlagene Ton könnte nur die Duodecime sein, die aber so hoch liegt, dass man einen Ton nicht mehr wahrnehmen kann.

Durch schwaches Anblasen der kleinen Pfeife kann man wohl den fixirten Ton um eine Quarte bis Sexte tiefer intoniren, das kann jedoch nicht Veranlassung geben, sagen zu müssen, dass die auf den Pfeifen angebrachten Schwingungszahlen un-

richtig sind. Der ungeübte Flötist spielt seine hohen Töne auch zu tief, trotzdem die Töne richtig im Instrument enthalten sind.

Nach der Methode mit abgewogenem Winddruck müssen die Tonhöhen unter allen Umständen richtig sein und sind es auch. Wenn das Verhältniss 1 : 2 die Octave nicht mehr geben soll, dann ist auch 2 . 2 nicht mehr = 4.

Betrachtet man die Maasse meiner Pfeifchen, so findet man für 10 000 Schwingungen eine Körperlänge von 6,4 mm. Das Pfeifchen für 50 000 Schwingungen ist angegeben mit 1,28 mm. Die Abhandlung sucht zu beweisen, dass mein Pfeifchen mit 50 000 notirt nur 10 000 mache, also eine Differenz von 40 000 ergebe. Diese Behauptung kann doch gewiss nicht angenommen sein.

Zum ersten ist bei mir ein Differiren von 40 000 Schwingungen vollständig ausgeschlossen, ich höre mindestens so gut wie der beste Beobachter, und dann darf man sich wohl die Frage vorhalten: Wie ist aus diesem winzigen Tonkörperchen von 1,28 mm Länge ein Ton hervorzubringen, der nur 10 000 Schwingungen machen soll? —

Der Tonkörper für 10 000 Schwingungen ist um das Fünffache (6,4) länger als der für 50 000 Schwingungen (1,28).

Ebenso wie die hohen Stimmgabeln kann auch die höchste Höhe der Pfeifchen nur auf eine grössere Entfernung von der Schallquelle mit Sicherheit beobachtet werden. Denn auch die Pfeife führt störende Geräusche mit sich, wozu ganz besonders das Streichen des verdichtenden Windes durch die Kernspalte gehört, das einen selbständigen und viel summenden Ton bildet, und leicht für den Grundton der Pfeife gehalten werden kann. Durch das Auftreten dieses Brummtones kann auch mit Combinationstönen absolut nicht gearbeitet werden. Und somit wird das Beobachten ausserordentlich erschwert und kann sehr leicht zu irrigen Ergebnissen führen. Deshalb stelle ich die Behauptung auf, dass sich die Richtigkeit der Schwingungszahlen für sehr hohe Töne, durch Pfeifchen dargestellt, nur allein aus den Dimensionen der Tonkörper mit annähernder Sicherheit bestimmen lassen und dass zur Erreichung eines günstigen Resultates ganz besonders der Winddruck nach Maassgabe der Vorschrift in Betracht gezogen werden muss.

Die Intensität des Tones meiner hohen Pfeifchen ist so bedeutend, dass man die Pfeifen durch zwei Zimmer bei geschlossenen Thüren deutlich auf ihre Riesenhöhe beobachten kann.

Es gelingt mir ja vielleicht nicht, meine Behauptung für die richtige Angabe meiner Schwingungszahlen hier durch Wort und Zahlen zu vertheidigen; dann stehe ich immer bereitwilligst zur Disposition, wenn es gilt, den Beweis dadurch zu liefern, dass ich mich selber zum Prüfungsobject herbeilasse. Ich überzeuge jeden mich Beehrenden vollkommen, dass ich jede beliebige Tonhöhe auf ihren musikalischen Ton bestimme, aber nicht ob in der 6., 7. oder 8. gestrichenen Octave gelegen, da die Tonlage erst nach Bestimmung des Tones nach der Länge des Pfeifenkörpers ermittelt werden muss.

Man übergiebt mir ein Pfeifchen, dessen Tonhöhe mir unbekannt ist, etwa e^7. Mit Bestimmtheit finde ich, durch Unterstützung eines Claviers, den Ton *e* auf. Es ist mir jedoch nicht möglich zu bestimmen, ob der Ton *e* in der 7. oder 8. gestrichenen Tonlage liegt; ich messe den Tonkörper und da giebt mir die Länge von 3,2 mm sicher an, dass der Ton ein e^7 ist; zeigt das Maass 1,6 mm Länge, so ist es e^8. Selbstverständlich resultirt hieraus auch die Schwingungszahl.

Dass der Ton e^7 mit 3,2 mm Körperlänge nicht dieselbe Tonhöhe wie e^6 mit 6,4 mm oder e^8 mit 1,6 mm angiebt, wird wohl Niemand behaupten wollen, aber den Ton *e* geben sie alle an.

Durch dieses Experiment kann ich die Richtigkeit meiner Angaben beweisen.

Ob nach solch bestandener Prüfung den vielen Physikern, Physiologen und Ohrenärzten noch eine Täuschung durch meine Apparate möglich ist? Diese Frage kann man ja vorderhand noch offen lassen. —

Nachdem ich mir noch erlaube, die Herren Physiker, Physiologen und Ohrenärzte ergebenst zu bitten, den Angaben meiner Schwingungszahlen volles Vertrauen entgegenbringen zu wollen, füge ich eine Tabelle an, nach der meine Pfeifchen auf die angeführten Tonhöhen geprüft werden können. Die Reihenfolge geschieht der Kürze wegen in grossen Terzen.

Tabelle für die Appunn'schen Pfeifen.

Musikalischer Ton	Schwingungszahl	Pfeifenkörper Länge in mm	Grad des Winddrucks in mm
c^4	2500	25,6	25
gis^4	3125	20,4	31
c^5	4000	16,0	38
e^5	5000	12,8	50
gis^5	6250	10,2	62
c^6	8000	8,0	76
e^6	10000	6,4	100
gis^6	12500	5,1	124
c^7	16000	4,0	152
e^7	20000	3,2	200
gis^7	25000	2,56	248
c^8	32000	2,0	304
e^8	40000	1,6	400
gis^8	50000	1,28	500

(Eingegangen 23. November 1897.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

1898. ANNALEN № 3.
DER
PHYSIK UND CHEMIE.
NEUE FOLGE. BAND 64.

PUBLIC

1. *Neue Grundlagen für die Werthe der Leitvermögen von Electrolyten; von F. Kohlrausch, L. Holborn und H. Diesselhorst.*

(Mittheilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Zuverlässige Angaben electrischer Leitvermögen wurden durch Werner Siemens ermöglicht. Im Anschlusse an seine Widerstandseinheit wurden die Leitvermögen dann auf Quecksilber von 0° bezogen. Während alle übrigen Theile der Electricitätslehre seitdem zu dem (C. G. S.)-System, bez. zu den durch das Ohm gegebenen Einheiten übergegangen sind, hat sich auf dem Gebiete der Electrolyse die alte Gewohnheit erhalten, obwohl die ausgedehnten theoretischen Betrachtungen dieselbe gerade hier als lästig empfinden lassen.

Die Ursache dieses conservativen Verhaltens mag erstens darin liegen, dass, um die vor allem nothwendige Einigkeit der Angaben zu bewahren, es bequemer erschien, neue Zahlen den alten anzureihen, als das umfangreiche ältere Material umzurechnen. Ausserdem aber wurden neue Messungen ohnehin fast ohne Ausnahme an die alten angeschlossen. Denn die Electrolyte waren, wenn man die bequemsten Methoden gebrauchen wollte, nicht in einer zur Ausmessung ihrer Dimensionen geeigneten Gestalt gegeben und es war deswegen am einfachsten, den Coefficienten, welcher aus dem gemessenen Widerstande eines Electrolytes sein Leitvermögen ergiebt, empirisch abzuleiten, indem man den von ihm eingenommenen Raum einmal mit einer Flüssigkeit von bereits bekanntem Leitvermögen füllte.

So hat die ursprüngliche Einheit sich auf die meisten späteren Bestimmungen vererbt.

Die Einführung der modernen Maasse würde nun einfach dadurch erledigt werden, dass man die auf das Quecksilber bezogenen Leitvermögen mit dem Verhältnisse Ohm : Siemens-

einheit multiplicirt, wenn nicht Ursachen vorhanden wären, welche den Reductionsfactor im vorliegenden Falle modificiren.

Die Leitvermögen schliessen sich nämlich in der grossen Mehrzahl an die i. J. 1874 von Kohlrausch und Grotrian veröffentlichten Grundlagen an[1]), die aber selbst einer neuen Festsetzung bedürfen. Denn abgesehen von Fehlerquellen, welche in der damaligen, noch schwerfälligen Methode liegen, sind die Grundeinheiten, auf die sich die Ausgangszahlen beziehen, nämlich die *Widerstandsscale* und die *Temperaturscale* erst in späterer Zeit wirklich festgelegt worden. Besonders in der Temperaturscale hat sich bei der in den letzten Jahren erfolgten Fixirung der Wasserstoffscale gegen die damalige Zeit eine Aenderung vollzogen, welche $^1/_{10}{}^0$ betragen und bei dem grossen Einflusse der Temperatur auf das Leitvermögen dessen Werth um mehrere Tausendstel beeinflussen kann.

Die hieraus folgende Aufgabe, die Grundlagen für electrolytische Widerstände neu herzustellen, hatte der eine von uns schon vor sieben Jahren in Strassburg gemeinschaftlich mit Hrn. J. O. Thompson angegriffen. Zu derselben Zeit wurden aber von mehreren Seiten Einwände gegen die Widerstandsbestimmung durch das Telephon mit Wechselströmen laut, und über der zunächst vorliegenden Aufgabe, diese Einwände sorgfältig zu prüfen, blieb die obengenannte Arbeit liegen. Nachdem die Correctheit der Methode nachgewiesen worden ist[2]), haben wir die Hauptaufgabe wieder aufgenommen.

Es handelt sich erstens darum, eine Anzahl von Normalflüssigkeiten aufzustellen, auf welche die Leitvermögen anderer Flüssigkeiten in Zukunft bezogen werden können.

Im Anschluss daran sollen, soweit dies thunlich ist, die Factoren angegeben werden, durch welche die von verschiedenen Verfassern bisher veröffentlichten Leitvermögen auf das absolute Maass reducirt werden.

Mit der Neubestimmung haben wir eine kritische Betrachtung der alten Grundlagen verbunden, da die alten zur electrischen und zur Temperaturmessung benutzten Apparate in genügender Zahl erhalten sind und selbst der neuen Bestimmung unterzogen werden konnten.

1) F. K. und Grotrian, Pogg. Ann. **151.** p. 1. 1875.
2) F. K., Wied. Ann. **49.** p. 225. 1893.

1. Die Einheit des Leitvermögens.

Das Leitvermögen Eins soll der Körper haben, dessen Centimeterwürfel den Widerstand 1 Ohm besitzt. Wir wollen die in dieser Einheit gemessenen Leitvermögen mit $\varkappa$ bezeichnen.

Ein prismatischer Körper, welcher bei l cm Länge und q cm^2 Querschnitt den Widerstand w Ohm zeigt, hat also das Leitvermögen

$$\varkappa = \frac{l}{q}\,\frac{1}{w}.$$

$\varkappa . 10^9$ giebt das Leitvermögen in electromagnetischen (C. G. S.)-Einheiten.

Quecksilber von 0° hat also $\varkappa = 10630$.

Die bestleitenden Lösungen einbasischer starker Säuren stellen bei 38 bis 40° die Einheit dar. Bei Zimmertemperatur hat die Accumulator-Schwefelsäure etwa 0,7, gesättigte Kupfersulfatlösung gegen $^1/_{20}$, gesättigte Kochsalzlösung etwa $^1/_5$, gutes destillirtes Wasser etwa 10^{-6}.

2. Das Maass der zu erzielenden Genauigkeit.

Seit die Widerstandseinheit genau festgestellt und ein auf einige Zehntausendstel richtiger Widerstandssatz leicht zu beschaffen und vermöge der neueren von der Temperatur wenig beeinflussten Legirungen auch unschwer so genau zu benutzen ist, seit auch die Widerstandsmessung selbst leicht auf ein Tausendstel sicher und wenn man will noch schärfer zu machen ist, liegen die Schwierigkeiten hauptsächlich in zwei Punkten, nämlich in der Temperatur und dem Chemismus.

Auch wenn das Thermometer auf einige oder vielleicht sogar auf ein Hundertstel Grad richtig zeigt, sind die Schwierigkeiten der Temperaturbestimmung nicht zu unterschätzen. Dass die Flüssigkeit im Widerstandsgefässe die Temperatur des Bades annimmt oder Schwankungen des Bades folgt, dauert länger als man meistens wohl voraussetzt. Ferner mag die Stromwärme, die oft recht erheblich ist, manchen unvermutheten Fehler bewirken. Wer nicht sehr vorsichtig arbeitet, wird leicht Fehler von mehreren Zwanzigsteln Grad, d. h. etwa ebensovielen Tausendsteln im Resultate der Widerstandsbestimmung begehen.

Und die chemische Beschaffenheit einer Lösung wird in

den meisten Fällen noch grössere Schwierigkeiten bieten. Es sind doch nur einige bevorzugte Körper, deren Lösungen, selbst wenn der Körper rein ist, ohne grössere Zurüstungen sicher auf ein Tausendstel genau hergestellt oder analysirt werden können. Bei den meisten treten aber noch Verunreinigungen hinzu, die besonders, wenn ihre Träger ein von der Hauptmasse stark abweichendes Aequivalentgewicht haben, von Einfluss sein werden, ferner Unsicherheiten über Zusammensetzung, neutrale Beschaffenheit, Wassergehalt der Präparate etc.

Die meisten früher bestimmten oder zu bestimmenden Leitvermögen werden deswegen schon von der nicht electrischen Seite aus Unsicherheiten von mehreren Tausendsteln haben.

Dies ist natürlich kein Grund, in unseren Messungen nicht eine grössere Annäherung innezuhalten. Aber man wird doch aus obigen Rücksichten es für die meisten Zwecke vollkommen genügend erachten, wenn wir etwa ein Tausendstel als den grössten möglichen Fehler unserer Resultate betrachten.

3. Die Auswahl der Normalflüssigkeiten.

Die Normalflüssigkeiten haben den Anforderungen zu entsprechen, erstens dass sie ohne Schwierigkeit identisch reproducirbar sind, zweitens dass sie einen Satz von Leitvermögen geeigneter Grösse darstellen, um die verschiedenen zu bestimmenden Leitvermögen auf sie zurückzuführen. Eine nicht gerade nothwendige, aber ihrer Bequemlichkeit wegen nicht zu unterschätzende Eigenschaft ist noch die Fähigkeit, mit ungeändertem Leitvermögen längere Zeit aufbewahrt zu werden.

Vereinigt sind diese Eigenschaften nur in solchen Lösungen vertreten, velche bei einer bestimmten Concentration ein Maximum des Leitvermögens besitzen, sodass die durch Verdunstung etc. entstehenden unvermeidlichen kleinen Gehaltsänderungen das Leitvermögen in verschwindendem Grade beeinflussen.

Für bessere Leiter haben wir die schon früher vorgeschlagenen Lösungen von *Schwefelsäure* ($\varkappa = 0{,}7$ etwa) und *Magnesiumsulfat* ($\varkappa = 0{,}05$) beibehalten, welche in genügender Reinheit zu beschaffen und leicht nach dem specifischen Gewichte in der richtigen Concentration herzustellen sind. Bequemer noch ist die zwischen beiden liegende *Chlornatriumlösung* in

so fern, als dieselbe im gesättigten Zustande, der hier bekanntlich von der Lösungstemperatur sehr wenig beeinflusst wird, einem Maximum des Leitvermögens nahe kommt.[1]) Man braucht daher nur eine Lösung mit einem Ueberschusse von festem Chlornatrium zu halten, welche man vor dem Gebrauch schüttelt. Die gewöhnlichen Verunreinigungen dieses Salzes haben keinen erheblichen Einfluss auf das Leitvermögen der Lösung. Durch Umkrystallisiren lassen dieselben sich leicht in genügendem Maasse beseitigen, um ein auf 2 pro mille verbürgtes Leitvermögen zu haben, welches durch seinen Betrag ($\varkappa = 0{,}2$ etwa) zur Vergleichung mit allen nicht zu verdünnten Lösungen von Salzen und starken Säuren geeignet ist.[2])

Will man auf den Vortheil des Maximalleitvermögens verzichten, so bieten sich Lösungen von *Chlorkalium*, welches hinreichend rein zu erhalten oder herzustellen, durch Erhitzen wasserfrei zu machen und wegen der geringen hygroskopischen Neigung des Salzes genau abzuwägen ist. Verdünnte Chlorkaliumlösungen liegen bereits dem grössten Theile der zahlreichen Bestimmungen zu Grunde, welche von oder im Anschlusse an Ostwald ausgeführt worden sind. Wir haben deswegen einfache, zehntel-, fünfzigstel und hundertel-normale Lösungen bestimmt.

4. Allgemeines über die Widerstandsmessung.

Zu den Grundbestimmungen diente das bekannte Verfahren, die unbekannten Einflüsse an den Electroden constant zu erhalten und durch Differenzbeobachtungen auszuschliessen.[3])

1) F. K., Wied. Ann. **6.** p. 50. 1879.

2) Von Flüssigkeiten mit Maximalleitvermögen waren noch Weinsäure und Essigsäure in Erwägung genommen worden. Die erstere ist jedoch dem Angriffe durch Pilze stark ausgesetzt; die letztere ist durch einen anderen Umstand nicht günstig, nämlich dadurch, dass ihr sich nur wenig mit dem Gehalt änderndes specifisches Gewicht ein ungenaues oder unbequemes Kriterium abgiebt. — Lösungen in Alkoholen, z. B. von CdJ_2 in Amylalkohol, welche die Abstufung der Leitvermögen zweckmässig ergänzen würden, werden von einem geringen Wassergehalte zu stark beeinflusst.

3) Dasselbe Verfahren, aber nur auf Zinksulfat angewandt, und mit constantem Strome und Galvanometer anstatt des jetzt angewandten Wechselstromes und Telephons, wurde seiner Zeit den Bestimmungen von Kohlrausch und Grotrian zu Grunde gelegt. Pogg. Ann. **154.** p. 1. 1875.

Cylindrische Glasrohre, in einem Wasserbade von etwa 60 l schräg stehend, hatten eine feste und eine an einem langen Stiel sitzende verschiebbare Electrode, die beide den Querschnitt des Rohres bis auf den zur Verschiebung nöthigen Spielraum ausfüllten.

Die Verschiebung wurde an einer mm-Theilung des Stieles vor einer am Rohre befestigten Marke abgelesen. Der kleinste Abstand der Electroden voneinander betrug 11 cm, eine Grösse, bei welcher sich mitten zwischen den Electroden sicher schon merklich parallele Stromfäden ausbilden. Zur Controle dieser Voraussetzung wurde dann noch in einem Falle die Messung mit der kleineren beweglichen Electrode im weiteren Rohre wiederholt.

Die Widerstandsbestimmung geschah in der Wheatstone'schen Brücke und zwar so, dass deren einer Zweig, ein Rheostat, während eines Versuches constanten Widerstand hatte, während im anderen Zweige die veränderliche Flüssigkeitssäule mit einem vorgeschalteten Messrheostaten sich befand. Der Widerstand der ausgeschalteten Flüssigkeitssäule wird durch den zu seiner Compensation nöthigen Rheostatenwiderstand gemessen. (Vgl. Fig. 2 p. 425.)

Das andere Paar von Zweigen wurde, um mit Wechselstrom und Telephon arbeiten zu können, durch die beiden Hälften einer von Hartmann und Braun ausgeführten Walzenbrücke mit Commutator und vorgeschalteten Verlängerungswiderständen gebildet[1]), welche letzteren den Werth des Scalentheiles auf ein Zehntausendstel der ganzen Drahtlänge brachten. Die Ausführung der Messung ergiebt sich dann von selbst.

Die Electroden waren in der Lummer-Kurlbaum'schen Lösung[2]) platinirt, wodurch auch bei unseren kleineren Electroden von etwa 2 cm^2 ein gutes Tonminimum bewirkt wurde.

Kleine Undeutlichkeiten des Minimums rührten nur von den Capacitäten grösserer Drahtwiderstände her. Sie würden die Genauigkeit der Einstellung nicht beeinträchtigt haben; zur Bequemlichkeit beseitigte man sie trotzdem durch com-

1) F. K., Wied. Ann. **56.** p. 177. 1895.

2) Lummer u. Kurlbaum, Verhandl. der Physik. Gesellsch. Berlin, 14. Juni 1895; F. K., Wied. Ann. **60.** p. 315. 1897.

pensirende, ganz kleine Capacitäten eines auf Isolation geprüften Condensators.[1]) Der Ort der Einstellung änderte sich hierdurch nicht.

5. Widerstandscapacität der Normalröhren.

Es wurden zwei Röhren von etwa 7,3 und 2,3 cm^2 Querschnitt benutzt. Beide hatten zum Zwecke der Ortsbestimmung Theilstriche in Abständen von je 10 cm; bei dem weiten Rohr kam die Länge zwischen Theilstrich 10 und 60, bei dem engen die Strecke zwischen 20 und 70 für die Calibrirung in Frage.

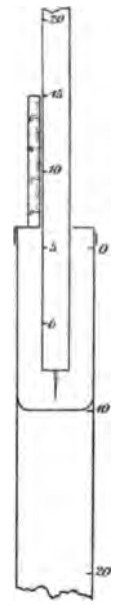


Fig. 1.

Die Calibrirung wurde zuerst so ausgeführt, dass man abgewogene Mengen von Quecksilber in das fest aufgestellte Rohr goss und mit dem Kathetometer jedesmal die Verschiebung der Quecksilberoberfläche gegen einen Theilstrich auf der Glaswand bestimmte. Um aber der Schwierigkeit und den Fehlern zu begegnen, welche die optische Einstellung auf eine grosse Quecksilberoberfläche durch eine Glaswand mit sich bringt, schlug man später ein anderes Verfahren ein, das sich als viel genauer bewährte. Es wurde nämlich das untere Ende eines in verticaler Richtung verschiebbaren Maassstabes (getheiltes Messingrohr), das in eine Nadelspitze auslief, auf die Oberfläche der Rohrfüllung eingestellt und an einem mit dem Rohre (Fig. 1) fest verbundenem Index die Stellung des Maassstabes abgelesen. Als Füllung wurde Wasser benutzt, da die hinzugefügte Menge direct mit dem Rohre gewogen wurde, was mit Quecksilber weniger einfach gewesen wäre. Anspritzen der Rohrwände war vermieden.

Nach dieser Methode wurden bei dem weiten Rohre, ebenso wie früher mit dem Kathetometer, Abschnitte von je 10 cm Länge gemessen. Bei dem engen Rohre begnügte man sich mit der Messung der ganzen Länge von 50 cm, da die frühere

1) F. K., l. c. Will man von Capacitäten im Rheostaten gar nicht belästigt werden, so empfiehlt es sich unter den gebräuchlichen Verhältnissen, bereits Stücke von 500 Ohm unifilar abwechselnd zu wickeln.

Quecksilbercalibrirung hier eine verschwindende Calibercorrection ergeben hatte.

Die Querschnitte der Unterabtheilungen fanden sich im Verhältnisse zum mittleren Querschnitte der 50 cm langen Strecke

Weites Rohr		Enges Rohr	
Strich		Strich	
10—20	1 − 0,0080	20—30	1 + 0,0030
20—30	− 0,0022	30—40	+ 0,0005
30—40	− 0,0004	40—50	+ 0,0023
40—50	+ 0,0041	50—60	− 0,0027
50—60	+ 0,0068	60—70	− 0,0031

Der Correctionsfactor γ für die aus dem mittleren Querschnitte abgeleitete Widerstandscapacität des ganzen Raumes berechnet sich hieraus für das weite Rohr zu 1,000026 und für das enge zu 1,000006, ist also bei seinem geringen Einfluss hinreichend genau bestimmt.

Für die Volumbestimmung der ganzen Rohrlänge von 50 cm, die bei der Widerstandsmessung in Rechnung kommt, sind nur die Resultate verwendet, die sich bei dem zweiten genaueren Calibrirungsverfahren ergeben haben. Sie lauten:

	Weites Rohr (Theilstrich 10—60)			Enges Rohr (Theilstrich 20—70)	
Temperatur der Wasserfüllung	19,6	19,6	19,1	19,5	19,5°
Gewicht des Wassers in Luft	365,757	365,331	365,923	114,737	115,143 g
Berechn. Volumen	366,76	366,33	366,88	115,049	115,456 cm³
Länge	50,051	49,998	50,081	49,973	50,149 cm
Berechn. mittlerer Querschnitt	7,3277	7,3269	7,3257	2,3022	2,3022 cm²

Hieraus ergiebt sich der mittlere Querschnitt bei 18° für das weite Rohr $q_1 = 7{,}3268$ und für das enge $q_2 = 2{,}3022$ cm². Die Werthe dürften bis auf etwa ein Fünftausendstel richtig sein. Beobachtungen, welche in Strassburg mit Wasser und dem Kathetometer ausgeführt worden waren, hatten für das weitere Rohr $q_1 = 7{,}328$ und die Calibercorrection $\gamma = 1{,}000023$ ergeben.

Die Längentheilungen waren sämmtlich in der zweiten Abtheilung der Reichsanstalt mit einem Normalmaassstabe verglichen; der für die Auswägung benutzte Gewichtssatz war an die Gewichtsnormale von Abtheilung I angeschlossen.

Die Verschiebung der beweglichen Electrode betrug bei der Widerstandsmessung im weiten bez. engen Rohre für 18°

$$l_1 = 49{,}980, \qquad l_2 = 50{,}005 \text{ cm}.$$

Die Widerstandscapacität $C = \gamma \cdot l/q$ des Raumes zwischen den beiden Stellungen der Electroden betrug also:

$$C_1 = 6{,}8215, \quad C_2 = 21{,}720, \quad C_{1,2} = 6{,}8249 \cdot \text{cm}^{-1}.$$

$C_{1,2}$ bedeutet den Fall, wo die kleine Electrode im weiten Rohre gebraucht wurde.

6. Absolute Bestimmung von Leitvermögen.

Den Messungen liegen zu Grunde: Das „internationale" Ohm der Reichsanstalt nach seiner neuesten Festsetzung[1]) und die Wasserstofftemperaturscale.[2]) Der Rheostat bestand aus Manganin, sodass seine Temperaturcorrection zu vernachlässigen war, während die Temperatur des Bades an einem in $^1/_{10}{}^0$ getheilten Thermometer abgelesen wurde. Sie liess sich bei der Grösse des Bades leicht etwas unter der Zimmertemperatur hinreichend constant halten. Das Tausendstel eines Grades wird in der Rechnung mitgeführt, doch ist die Uebereinstimmung der Flüssigkeit mit dem Bade wohl höchstens auf ein Hundertstel zu verbürgen. In Tab. 1 sind zwei Beob-

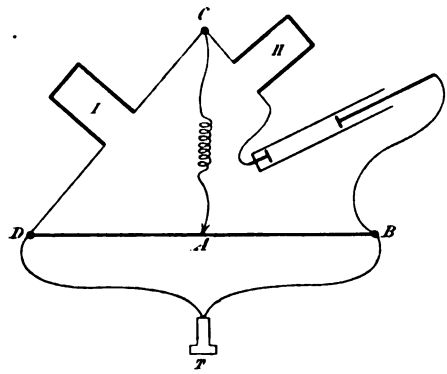


Fig. 2.

1) Jaeger, Wiss. Abh. der R. A. Bd. II; Wied. Ann. **64.** p. 413. 1898.
2) Schæel, Wied. Ann. **58.** p. 168. 1896.

Nicht ganz gesättigte Kochsalzlösung (Beispiel).

Im weiten Rohre.						Im engen Rohre.					
Zweig I	Zweig II der Brücke		Einstellung an der Brücke	Berechneter Widerstand W	Temperatur (Wasserstoffscale)	Zweig I	Zweig II der Brücke		Einstellung an der Brücke	Berechneter Widerstand W	Temperatur (Wasserstoffscale)
Rheostat	Flüssigkeitssäule, Abstand der Electroden	Messrheostat				Rheostat	Flüssigkeitssäule, Abstand der Electroden	Messrheostat			
Ohm	cm	Ohm	Scth.	Ohm		Ohm	cm	Ohm	Scth.	Ohm	
44,6	ca. 61	6,497	4998,3	6,527	18,677°	129,1	ca. 61	8,402	4999,7	8,418	18,710°
		6,601	5004,0	6,529				8,505	5001,6	8,422	
44,6	11	37,618	4997,8	37,657	18,682	129,1	11	107,408	4999,6	107,429	18,714
		37,722	5003,6	37,658				107,510	5001,7	107,422	
44,6	61	6,497	4997,7	6,538	18,687	129,1	61	8,402	4999,3	8,438	18,719
		6,601	5003,5	6,538				8,505	5001,2	8,443	
44,6	11	37,618	4998,3	37,648	18,692	129,1	11	107,408	4999,5	107,434	18,729
		37,722	5004,1	37,649				107,510	5001,6	107,427	
44,6	61	6,497	4997,3	6,545	18,697	129,1	61	8,402	4998,6	8,475	18,739
		6,601	5003,0	6,547				8,505	5000,5	8,479	

Tabelle 1a.

Weites Rohr.				Enges Rohr.			
W_d	T_m	Leitvermögen $\varkappa$ für T_m	Leitvermögen $\varkappa$ für 18°	W_d	T_m	Leitvermögen $\varkappa$ für T_m	Leitvermögen $\varkappa$ für 18°
Ohm				Ohm			
31,123	18,682°	0,21916	0,21581	98,995	18,714°	0,21940	0,21589
31,111	18,687	0,21923	0,21585	98,988	18,721	0,21942	0,21587
31,101	18,692	0,21929	0,21589	98,971	18,729	0,21946	0,21588
		Mittel	0,21585			Mittel	0,21588

achtungsreihen ausführlich mitgetheilt, die mit derselben Flüssigkeit, nahezu gesättigter Kochsalzlösung, angestellt wurden. Fig. 2 stellt die Anordnung und Schaltung dar. Aus den Beobachtungsdaten ist für den Rheostaten II der Widerstand berechnet, der für die Brückeneinstellung 5000 gilt, und zwar ergiebt sich aus dem Widerstande von 44,6 bez. 129,1 Ohm im Zweige I, dass die Verschiebung des Brückencontactes um 1 Scth. einer Widerstandsänderung von $0{,}0004 \times 44{,}6 = 0{,}0179$ bez. $0{,}0004 \times 129{,}1 = 0{,}0516$ Ohm entspricht.

Die Mittel aus je zwei zusammengehörigen Werthen von W heissen W_1, $W_2 \ldots W_5$ und die entsprechenden Temperaturen T_1, $T_2 \ldots T_5$; jede Temperatur liegt nahe mitten zwischen ihren Nachbarn. Aus diesem Grunde dürfen wir einfach so rechnen, dass wir die Differenzen (W_d) $W_2 - {}^1/_2(W_1 + W_3)$, ${}^1/_2(W_2 + W_4) - W_3$ und $W_4 - {}^1/_2(W_3 + W_5)$ auf die entsprechenden Mittelwerthe (T_m) von T beziehen. Hieraus folgt dann das Leitvermögen für die Temperatur T_m und mit Hülfe des Temperaturcoefficienten (vgl. Tab. 11) endlich für 18°. Die Werthe sind in der Tab. 1a für das gewählte Beispiel enthalten.

Für die Berechnung des endgültigen Resultates sind mehrere Beobachtungsreihen verwendet. Tab. 2 enthält die Ergebnisse für alle absolut gemessenen Lösungen. Diejenigen von Kaliumbisulfat wurden ihres geringen Temperaturcoefficienten wegen zugezogen.

Tabelle 2.

Lösung	Rohr und Electroden	Temp.	Widerstand, Ohm	$\varkappa_{18}$	$\varkappa_{18}$ (Mittel)
H_2SO_4, maximal	C_2	18,215°	29,247	0,7400	0,7400
$KHSO_4$ ca. 20%	C_2	17,401	73,100	0,29886	0,29886
NaCl, gesättigt	C_2	17,931	100,67	0,21609	0,21609
NaCl, nahe gesätt. $s_{18} = 1{,}199_2$	C_1	18,694	31,112	0,21584	0,21586
	C_2	18,721	98,985	0,21588	
KCl, normal	C_2	17,968	221,10	0,09830	0,09830
$MgSO_4$, maximal	C_1	18,175	137,78	0,049291	0,049300
	C_2	18,167	438,65	0,049308	
$KHSO_4$, ca. 2%	C_1	17,328	160,22	0,042883	0,042887
	$C_{1,2}$	17,354	160,22	0,042891	

7. Gefässe von constanter Widerstandscapacität.

Für den Gebrauch sind den Normalröhren Gefässe mit feststehenden Electroden vorzuziehen. Um die Widerstandscapacität der letzteren zu ermitteln, füllte man sie mit den Flüssigkeiten, deren Leitvermögen in den Normalröhren bestimmt war (Tab. 2), bestimmte den Widerstand und berechnete durch Multiplication mit dem bekannten Leitvermögen die Widerstandscapacität. Ausserdem wurden auch wohl die Gefässe paarweise mit derselben Lösung in demselben Bade einer Widerstandsbestimmung unterworfen und die absoluten Zahlen der Widerstandscapacitäten nach diesen genaueren Verhältnissen ausgeglichen. Um die Leistungsfähigkeit der Methode zu prüfen und etwaige Fehlerquellen auszuschliessen, wurden absichtlich verschiedene Lösungen von ungleicher Polarisation und Leitfähigkeit benutzt und zu dem Zwecke noch eine 25 proc. NH_4Cl-Lösung hinzugenommen. Bei den Vergleichungen hielt man die Widerstände innerhalb einer solchen Grösse, dass das Minimum im Telephone genügend gut blieb. Die Nähe von 18° wurde möglichst gewahrt, sodass die Reduction auf 18° mit Hülfe des Temperaturcoefficienten sicher ist.

Zuleitungswiderstände. Von jedem beobachteten Widerstande wurde der Widerstand der Zuleitungen zu den Electroden abgezogen, um den reinen Flüssigkeitswiderstand zu erhalten. Diese Zuleitungswiderstände wurden in der Weise besonders bestimmt, dass man einen constanten Strom durch einen Quecksilbertropfen zwischen den Electroden führte, und von der Endklemme oder auch von der Electrode abzweigte. Es war meist gleichgültig, welchen Punkt der Electrode man hierbei berührte. Nur ältere Electroden von XXXV und ein älteres Paar der zu den Gefässen I, II, III, V gehörigen herausnehmbaren Electroden waren aus so dünnem Bleche, dass ein Widerstand in der Längsrichtung wahrnehmbar war. Er betrug 0,010 bez. 0,006 Ohm und wurde zu $^1/_3$ seines Betrages in Rechnung gesetzt.

Alte Gefässe. Es sollen zunächst die vier Gefässe I, II, III, V behandelt werden, die zu den früheren Bestimmungen

von Kohlrausch und Grotrian[1]) gedient haben und eigentlich die Grundlage fast aller Messungen geworden sind. Die Gefässe haben die bekannte Form von Paaren von Bechergläsern mit eingeschmolzenen geraden Verbindungsröhren. Die halbcylindrischen einsetzbaren Electroden haben je 35 cm^2 Fläche; es sind deren zwei Paare mit den Zuleitwiderständen 0,011 bez. 0,022 Ohm vorhanden.

Die Widerstandsmessung geschah in der gewöhnlichen Anordnung, wobei der wahre Nullpunkt des Brückendrahtes durch Commutiren der beiden Brückenzweige bestimmt wurde. Für Gefäss I beispielsweise wurden mit verschiedenen Lösungen die folgenden Capacitäten gefunden.

Gefäss I.

Flüssigkeit	Temp.	Widerst. Ohm	Leitvermögen	Capacität	Mittel
H_2SO_4, maximal	18,00°	139,16	0,7400	102,975	102,975
$KHSO_4$ ca. 20%	19,30	340,35	0,30259	102,984	102,979
	17,93	344,79	0,29865	102,975	
NaCl, nahe gesätt.	18,315	473,72	0,21740	102,983	102,983
	18,65	470,16	0,21905	102,984	
				Mittel	102,979

Ebenso wurden die Capacitäten von II und III gefunden:

	Gefäss II	Gefäss III
mit NaCl, nahe gesättigt	36,170	
„ KCl, normal		23,122
„ $KHSO_4$ etwa 2%	36,155	23,102
„ $KHSO_4$ „ 20%	36,175	23,108
Mittel	36,167	23,111

Ferner wurden die Verhältnisse der Capacitäten je zweier Gefässe, die im gleichen Bade standen, gefunden:

	I/II	II/III	III/V
mit NaCl, nahe gesättigt	2,8472		
„ NH_4Cl etwa 25%	2,8464	1,5657	
„ $KHSO_4$ „ 2%		1,5650	4,551
„ $KHSO_4$ „ 20%	2,8468	1,5656	
Mittel	2,8468	1,5654	4,551

1) F. K. u. Grotrian, Pogg. Ann. **154.** p. 1. 1895; F. K., ib. **159.** p. 233. 1876; Wied. Ann. **6.** p. 1. 1879.

Benutzt man diese, der Sachlage nach genaueren Zahlen zum Ausgleich der ersteren, so kommen die Capacitäten

Gefäss I	II	III	V
102,979	36,171	23,108	5,078 cm^{-1}.

Die erwähnten früheren, in jeder Beziehung hiervon unabhängigen Bestimmungen in Strassburg hatten gegeben:

102,96 36,175 23,102 5,082 cm^{-1}.

Die Abweichung ist nur bei V, wo sie ein Zwölfhundertstel beträgt, grösser als nach unvermeidlichen Fehlern zu erwarten. Als Ursache darf die nicht fixirte Electrodenstellung angesehen werden, die bei dieser kleinen Capacität von merklichem Einfluss ist.

Dem Folgenden wird die neue Reihe zu Grunde gelegt.

Ueber das Verhältniss der neuen Werthe zu den von Kohlrausch und Grotrian bestimmten vgl. § 11.

Neue Gefässe. Dieselben sind von ähnlicher Form, aber kleiner und haben eingeschmolzene, mit Lummer-Kurlbaum'scher Lösung platinirte Electroden von etwa 6 cm^2 Fläche; die Gestalt ist Fig. 2, Taf. 1, dieser Annalen Bd. 6 dargestellt. Auf Ausschluss von Fehlern durch Stromwärme in den kleinen Flüssigkeitsmengen wurde sorgfältig geachtet. Man fand die Capacitäten:

	Gefäss	XXXV	*R*1	*R*2	*R*5
H_2SO_4, maximal	in den Rohren bestimmt	17,489			18,189
NaCl, gesättigt			7,531		18,194
NaCl, nahe gesätt.		17,490			18,175
KCl, normal			7,530		
H_2SO_4, maximal in	I bestimmt	17,486			18,186
KCl, normal „	III „	17,486			
$MgSO_4$, maximal „	II „	17,485	7,528	7,768	18,172
	Mittel	17,487	7,530	7,768	18,183

Relative Vergleichungen dieser Gefässe untereinander mittels derselben Lösung gaben Anlass, den Werth von *R*2 umzuändern in 7,770.

An diese Gefässe wiederum sind die folgenden angeschlossen:

		R 4	*R* 4a	XXXVI
$MgSO_4$	in *R* 1, *R* 2 und theilweise in *R* 5 und XXXV gemessen	1,8427	1,9545	
KCl, $^1/_{10}$-normal		1,8426	1,9548	4,005
KCl, $^1/_{50}$ „		1,8417		
	Mittel	1,8423	1,9546	4,005

Tab. 3 stellt die Capacitäten und Zuleitwiderstände zusammen.

Tabelle 3.

Widerstandscapacitäten *C* und Zuleitwiderstände *x* der Gefässe.

Gefäss	*C*	*x*	Gefäss	*C*	*x*
	cm^{-1}	Ohm		cm^{-1}	Ohm
I	102,979	0,011	*R* 1	7,530	0,044
II	36,171	oder 0,022	*R* 2	7,770	0,034
III	23,108	je nach den	*R* 4	1,8423	0,032
V	5,078	Electroden	*R* 4a	1,9546	0,032
XXXV	17,487	0,072	*R* 5	18,183	0,053
XXXVI	4,005	0,104			

8. Leitvermögen der Normalflüssigkeiten.

Die „Normalflüssigkeiten" sollen zum Aichen dienen. Es kommt also darauf an, dieselben aus verschiedenen gebräuchlichen bez. in gebräuchlicher Weise gereinigten Präparaten zu bereiten, um dabei zugleich festzustellen, mit welcher Genauigkeit sie für den vorliegenden Zweck reproducirt werden können.

Die Bestimmung der Leitfähigkeit geschah in den Normalrohren C_1 oder C_2 und in den an diese angeschlossenen constanten Gefässen.

Maximal-Schwefelsäure. Zunächst war die Lage des Maximums zu ermitteln. Man ging hierbei von einer etwas concentrirteren Lösung aus, die in abgewogener Menge in das grosse Gefäss I eingefüllt und stufenweise durch gemessene Wassermengen verdünnt wurde, bis man auf die andere Seite des Maximums gelangte. Von der ersten und der letzten Lösung wurde das specifische Gewicht mit einer Mohr'schen Waage bestimmt, deren Angaben bis auf einige Decimalen der vierten Stelle richtig waren; die zwischenliegenden specifischen Gewichte sind nach den zugesetzten Wassermengen inter-

polirt. Die Leitvermögen wurden in der Nähe von 18° gemessen und mit Hülfe der für die Endlösungen bestimmten Temperaturcoefficienten auf 18° reducirt.

Die Säuren waren im chemischen Laboratorium der Reichsanstalt untersucht; sie enthielten keine nachweisbaren Mengen von HCl und HNO_3. Die Verunreinigungen waren jedenfalls kleiner als 0,01 Proc.

Tab. 4 und Fig. 3 geben die Beobachtungen an zwei Säuren.

Tabelle 4.

Lage des Maximums bei Schwefelsäure.

Schwefelsäure von Kahlbaum im Gefäss I.

$s_{18/4}$	Temp.	Widerstand	$\varkappa$	$\varkappa_{18}$
1,2457	18,735°	138,590 Ohm	0,74 303	0,73 378
1,2360	18,785	137,787	0,74 736	0,73 756
1,2270	18,800	137,382	0,74 957	0,73 965
1,2187	18,825	137,390	0,74 952	0,73 941
1,2096	18,870	137,693	0,74 787	0,73 733

Schwefelsäure von Merck in Gefäss R 5.

$s_{18/4}$	Temp.	Widerstand	$\varkappa$	$\varkappa_{18}$
1,2274	18,047°	24,570 Ohm	0,74005	0,73 948
1,2241	18,065	24,554	0,74053	0,73 972
1,2208	18,059	24,554	0,74054	0,73 981
1,2175	18,064	24,565	0,74020	0,73 942

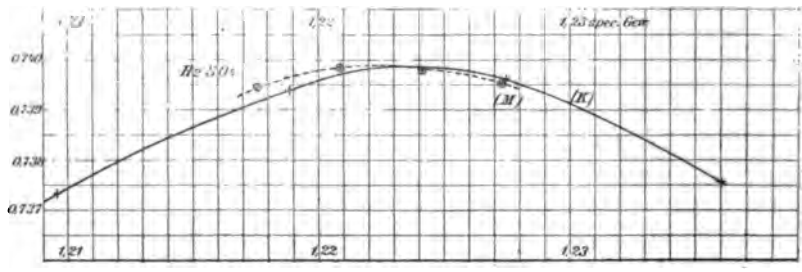


Fig. 3.

Das maximale Leitvermögen und seine Lage sind hiernach

Schwefelsäure von Kahlbaum $s_{18/4} = 1{,}224$ $\varkappa_{18} = 0{,}7398$

„ „ Merck 1,222 0,7398.

Im Mittel kommt also 1,223, entsprechend 30,0 Proc. oder 367 g/Liter oder 7,5 g-Aeq./Liter. Das specifische Gewicht

darf sich um fünf Einheiten der dritten Decimale ändern, ehe das Leitvermögen um $^1/_2$ pro mille abweicht. Von käuflicher Säure würden, unter der Annahme, dass dieselbe 97 Proc. hat, 378 g oder 206 ccm zu 1 l zu verdünnen sein.

Von beiden Säuren wurden weitere Lösungen hergestellt und in verschiedenen Gefässen untersucht.

Tabelle 5.

Maximal-Schwefelsäure von 1,223 spec. Gewicht.

		$\varkappa_{18}$	Gefässe
Kahlbaum	1. Lösung	0,7398	C_2, I, XXXV, R 5
	2. „	0,7397	R 5, k 13
Merck	1. „	0,7398	R 5
	2. „	0,7398	I, XXXV, R 5, R 13

Als Endwerth ist $\varkappa_{18} = 0{,}7398$ zu setzen.

Maximal-Magnesiumsulfatlösung. Das käufliche Salz (purissimum) wurde vor dem Gebrauch theilweise umkrystallisirt; bei der Mittelbildung für das absolute Leitvermögen sind die Werthe für das käufliche Salz nicht berücksichtigt. Tab. 6 (Fig. 4) giebt die Lage des Maximums bei zwei Salzsorten,

Tabelle 6.

Lage des Maximums bei $MgSO_4$-Lösung.

Magnesiumsulfat von Kahlbaum (umkrystallisirt) im Gefäss III.

$s_{18/4}$	Temperatur	Widerstand	$\varkappa$	$\varkappa_{18}$
1,1979	17,646°	474,23 Ohm	0,048 730	0,049 174
1,1936	17,693	473,14	0,048 842	0,049 224
1,1895	17,691	473,08	0,048 848	0,049 232
1,1817	17,696	473,53	0,048 802	0,049 176
1,1745	17,706	474,62	0,048 689	0,049 047

Magnesiumsulfat von Merck im Gefäss R 1.

$s_{18/4}$	Temperatur	Widerstand	$\varkappa$	$\varkappa_{18}$
1,1974	17,940°	153,425 Ohm	0,049 081	0,049 156
1,1913	17,975	153,079	0,049 192	0,049 223
1,1883	17,943	153,187	0,049 157	0,049 228
1,1854	17,941	153,218	0,049 147	0,049 220
1,1825	17,938	153,320	0,049 114	0,049 190

Tab. 7 die absoluten Werthe für drei Sorten. Für die Lage des Maximums (Tab. 6) ergiebt sich

Magnesiumsulfat von Kahlbaum	$s_{18/4} = 1{,}191$	$\varkappa_{18} = 0{,}049\,233$
Magnesiumsulfat von Merck	1,189	0,049 228

im Mittel also 1,190 oder 17,4 Proc. wasserfreien = 35,6 Proc. krystallisirten Salzes oder 424 g des letzteren zu 1 l gelöst. Der Gehalt an g-Aequ./Liter ist = 3,44.

Einer Abnahme des Leitvermögens um $^1/_5$ pro mille entspricht eine Aenderung des specifischen Gewichtes um drei Einheiten

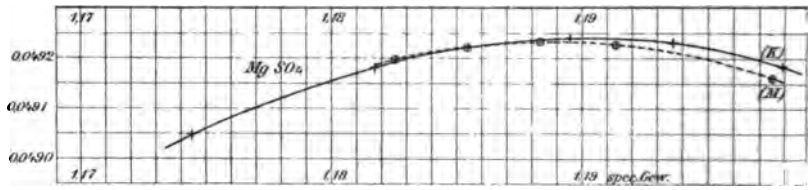


Fig. 4.

der dritten Decimale, sodass auch dieses Leitvermögen leicht durch die Bestimmung eines specifischen Gewichtes hergestellt werden kann.

Tabelle 7.

Maximal-Bittersalzlösung.

	$\varkappa_{18}$	Gefässe
Salz von Kahlbaum, käuflich	(0,049 30)	C_1, C_2, R 12
Dasselbe Salz, umkrystallisirt	0,049 23	II, III
Ein zweiter Theil des Salzes umkrystallisirt	0,049 24	II, XXXV, R1, R2, R5
Neues Salz von Kahlbaum, als „alkalifrei" bezeichnet	(0,049 20)	II
Dasselbe Salz, umkrystallisirt	0,049 20	R1, R2, R12, R14
Salz von Merck, käuflich	(0,049 23)	R1
Dasselbe Salz, umkrystallisirt	0,049 22	R1, R4

Als Mittel angenommen 0,049 22.

Die grösste Abweichung vom Mittel beläuft sich bei den umkrystallisirten Präparaten auf $^1/_{2500}$ bei den käuflichen auf $^1/_{600}$.

Gesättigte Kochsalzlösung. Die Lösung wurde aus käuflich „reinem" Salz, welches von Schwermetallen, Kalium, Calcium, Magnesium, Schwefelsäure frei war und vermuthlich keine Verunreinigungen bis zu $^1/_{20}$ Proc. enthielt, dadurch hergestellt, dass das Salz bei erhöhter Temperatur gelöst wurde. Die käuflichen Sorten hatten zum Theil einen Geruch, wie

nach einer Spur freier Säure, der durch Erhitzen im Platintiegel entfernt wurde. Ausserdem wurde umkrystallisirt. Die Resultate sind in Tab. 8 zusammengestellt.

Tabelle 8.

Bei 18° gesättigte Chlornatriumlösung.

	$\varkappa_{18}$	Gefässe
Salz von Kahlbaum, käuflich	(0,216 07)	R 5
Zweite Lösung	(0,216 04)	R 2, R 5
Dasselbe Salz, erhitzt	(0,216 13)	R 5
Neues Salz, erhitzt	(0,216 19)	R 2, R 5
Dasselbe Salz, umkrystallisirt	0,216 06	R 2, R 5
Salz von Merck, käuflich	(0,216 19)	R 2, R 5
Dasselbe Salz, erhitzt	(0,216 26)	R 5, XXXV
Neues Salz, erhitzt	(0,216 19)	R 2, R 5
Dasselbe Salz, umkrystallisirt	0,216 09	R 2, R 5
Salz von Schering, käuflich	(0,216 11)	R 2, R 5
Dasselbe Salz, erhitzt	(0,216 04)	C_1, R 1, R 5, R 14
Dasselbe Salz, umkrystallisirt	0,216 00	R 2, R 5

Als Mittel angenommen 0,216 05.

Normal-Chlorkaliumlösung. Hierfür sind drei Sorten von Salz verwandt worden, wovon immer 74,555 g in Luft abgewogen und bei 18° zu einem Liter gelöst wurden. Vorher wurde das Salz stets im Platintiegel erhitzt, auch wurde in vielen Fällen umkrystallisirt. Die Gelbfärbung der Flamme war unbedeutend. Die Unterschiede der käuflichen Sorten gegen die umkrystallisirten gehen aus Tab. 9 hervor; sie bleiben stets unter einem Tausendstel des Mittelwerthes. Bei dem

Tabelle 9.

Normal-Chlorkaliumlösung.

	$\varkappa_{18}$	Gefässe
Salz von Kahlbaum, käuflich	(0,098 30)	C_2, R 1
Dasselbe Salz, erhitzt	(0,098 23)	R 1
Neues Salz, erhitzt	(0,098 22)	R 1
Dasselbe Salz, umkrystallisirt	0,098 22	II
Neues Salz, umkrystallisirt	0,098 21	II
Wieder neues Salz, umkrystallisirt	0,098 25	R 1, R 2, R 5, R 12
Salz von Merck, erhitzt	(0,098 14)	R 1
Dasselbe Salz, umkrystallisirt	0,098 20	R 1

Als Mittel angenommen 0,098 22.

endgültigen Mittel sind nur die Lösungen mit umkrystallisirtem Salz berücksichtigt. Die Bestimmung des specifischen Gewichtes ergab den Werth 1,04482 bei 18,31° oder 1,044 92 bei 18°.

Verdünnte Chlorkaliumlösungen. Die Lösungen vom Gehalt $^1/_{10}$, $^1/_{50}$ und $^1/_{100}$ wurden im allgemeinen aus der Normallösung nach Volumen verdünnt. Tab. 10 giebt die Leitvermögen.

Tabelle 10.

$^1/_{10}$-Normal-Chlorkaliumlösung. (Aus Normallösung verdünnt.)	$\varkappa_{18}$	Gefässe
Salz von Kahlbaum, käuflich	(0,011 183)	V
Dasselbe Salz, umkrystallisirt	0,011 200	*R* 1, *R* 2
Salz von Merck, umkrystallisirt	0,011 185	*R* 4

$^1/_{50}$-Normal-Chlorkaliumlösung. (Kahlbaum umkr.)		
Aus Normallösung verdünnt	0,002 397	*R* 1, *R* 4a, XXXVI
Aus $^1/_{10}$-Normallösung	0,002 397	*R* 4b, XXXVI
Direct durch Abwägen des Salzes	0,002 396	*R* 4b, XXXVI

$^1/_{100}$-Normal-Chlorkaliumlösung. (Kahlbaum umkr.)		
Aus Normallösung verdünnt	0,001 224	*R* 4b, XXXVI
Aus $^1/_{10}$-Normallösung verdünnt	0,001 225	*R* 4b, XXXVI

Mittel: $^1/_{10}$ -normal 0,011 19
$^1/_{50}$ -normal 0,002 397
$^1/_{100}$-normal 0,001 225.

Das Leitvermögen des benutzten Wassers (etwa $\varkappa = 10^{-6}$) ist in bekannter Weise in Abzug gebracht. Die Berechtigung dazu wurde für den Fall, dass die Verunreinigung durch Kohlensäure und Ammoniak bewirkt ist, in weiten Grenzen bestätigt.

Verunreinigung von KCl mit NaCl. Etwas gelbgefärbt ist die Flamme von Chlorkalium stets. Man darf erwarten, dass eine kleine Verunreinigung mit Chlornatrium (welches mit in das Chlorkalium hineingewogen ist) wenig schadet, denn nach Gewichtsgehalt beurtheilt, haben die Lösungen beider Körper ungefähr das gleiche Leitvermögen und dass das Leitvermögen eines Gemisches in diesem Falle sich nicht erheblich von dem arithmetischen Mittel unterscheidet, weiss man z. B. aus den Versuchen von E. Klein.[1]) Dasselbe gilt von einer Verunreinigung mit Sulfat. Zur Sicherheit aber wurden zu einer

1) E. Klein, Wied. Ann. **27.** p. 151. 1886.

Normal-KCl-Lösung von einer gleichprocentigen NaCl-Lösung gemessene Mengen zugesetzt. Einer Verunreinigung des KCl mit 1 Proc. NaCl entsprach eine Abnahme des Leitvermögens um 0,6 pro mille, so wie sich aus der Regel vom arithmetischen Mittel ungefähr berechnet. Diese Verunreinigung bewirkt aber bereits eine energische Gelbfärbung der Flamme, die das Kalium fast verdeckt.

Ueber einige andere Lösungen, die als Normalflüssigkeiten gebraucht werden können, vgl. § 12, Tab. 12.

9. Temperaturcoefficienten.

Die Aenderung, welche das Leitvermögen der Normalflüssigkeiten unter dem Einfluss der Temperatur erfährt, wurde zwischen den Grenzen 0 und 36° bestimmt, und zwar bei 0, 9, 18, 27 und 36° meistens in den Gefässen $R\,12$ und $R\,13$, deren Form Fig. 5 wiedergiebt. Beide haben 10 cm lange Endstücke und unterscheiden sich nur durch die verschiedene Länge des Verbindungsrohres. Die auswechselbaren Electroden haben an den eingezogenen Stellen des Glases eine gut bestimmte Auflage, sodass die Widerstandscapacität constant war. Diese betrug 28,24 bez. 81,93 cm^{-1}, der Zuleitwiderstand 0,011 Ohm. Die Füllung, die nur etwa 1 cm hoch über die Electroden hinaufreichte, lässt sich sehr tief ins Bad eintauchen, ohne dass ein Isolationsfehler zu befürchten ist. Als Bad diente der grosse, 60 Liter haltende Zinkkasten mit Holzbekleidung; die Temperaturen von 27 und 36° wurden durch Einleitung eines kleinen Dampfstromes unter Rühren constant gehalten. Für 0° diente Eis.

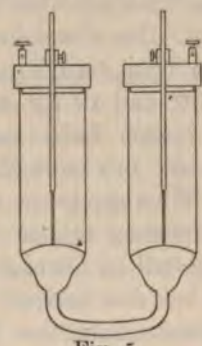


Fig. 5.

Für jede Lösung wurden wenigstens zwei Beobachtungsreihen angestellt, und zwar variirte man zwischen den einzelnen Beobachtungen für jeden der fünf Punkte die Temperatur des Bades, sodass auch jede Reihe aus mehreren unabhängigen Werthen zusammengesetzt ist. Im Folgenden sind zwei Beobachtungsreihen für den Widerstand von Maximalschwefelsäure mitgetheilt, die mit Gefäss $R\,13$ angestellt wurden. Die erste

Reihe geht von 0 bis 36° und zuletzt auf 0° zurück, bei der zweiten ging man von 18° aus und kam auch häufiger auf diese Temperatur zurück.

0°	158,022 Ohm	18°	110,694 Ohm
9	130,388	9	130,311
18	110,748	0	158,025
27	96,411	18	110,688
36	85,623	27	96,359
0	158,064	18	110,705
		36	85,573
		18	110,717

Kleine Aenderungen des Leitvermögens, wenn man nach der Beobachtung bei 36° auf eine Ausgangstemperatur zurückkehrt, sind unverkennbar; die grösste entspricht immerhin erst einer Temperaturänderung von etwa 0,01°.

Die einzelnen Beobachtungen sind schon auf den vollen Grad zurückgeführt und für jeden Punkt zu einem Mittel vereinigt. Die Abweichungen der Werthe blieben unter 1 pro mille, wenn man die Bestimmungen für die Normalchlorkaliumlösung bei 36° und die für die Magnesiumsulfatlösung bei 0° ausnimmt. Im ersten Falle änderte sich die Flüssigkeit bei 36° um mehrere pro mille durch Verdunsten, sodass hier der Werth für 36° weggelassen ist. Bei der Beobachtung der Magnesiumsulfatlösung zeigten sich zwischen den zu verschiedenen Zeiten hergestellten Lösungen bei 0° Abweichungen bis zu 3 pro mille, die bei den anderen Temperaturen nicht auftraten. Die abgedruckte Zahl, das Mittel aus diesen Messungen, ist hier also nur innerhalb dieser Abweichungen zu verbürgen.

Die Beobachtungsreihe für Kochsalzlösung wurde mit einer Flüssigkeit angestellt, die bei Zimmertemperatur nicht ganz gesättigt war, sodass auch bei der Abkühlung auf 0° kein Salz ausfiel. Darauf sind dann noch bei 0, 18 und 27° die Widerstände von drei verschiedenen Lösungen *A*, *B*, *C* gemessen, die bei diesen Temperaturen gesättigt waren. Hierbei ergab sich

$$\frac{\varkappa_0(A)}{\varkappa_{18}(B)} = 0{,}62233, \qquad \frac{\varkappa_{27}(C)}{\varkappa_{18}(B)} = 1{,}21105,$$

während früher bei der nahezu gesättigten Lösung

$$\frac{\varkappa_0}{\varkappa_{18}} = 0{,}62301\,, \quad \frac{\varkappa_{37}}{\varkappa_{18}} = 1{,}21063$$

gefunden war. Mittels dieser Unterschiede sind die für die nicht gesättigte, constante Lösung gefundenen Temperatureinflüsse linear geändert worden, um den Gang für eine stets gesättigte Lösung zu erhalten.

Der Temperaturgang für $^1/_{100}$-Normal-Chlorkaliumlösung wurde aus der Formel von Déguisne[1]) abgeleitet.

10. Tabellen für Normallösungen.

Für den Gebrauch ist aus den Beobachtungen unter Innehaltung eines gleichmässigen Ganges der Differenzen die Tab. 11 (p. 440) abgeleitet, die das Leitvermögen jeder Normalflüssigkeit für die Temperaturen zwischen 0 und 36° von Grad zu Grad angiebt.

Für 18° enthält die Tabelle stets den Mittelwerth, der aus den verschiedenen untersuchten Lösungen abgeleitet war (vgl. p. 433—436).

11. Allgemeines über die Umrechnung und Correction der früheren Beobachtungen.

Die Absicht dieses Aufsatzes geht nicht nur dahin, den Bestimmungen der Leitfähigkeiten von Electrolyten für die Zukunft eine sichere Grundlage zu geben, sondern auch das sehr grosse bis jetzt schon vorliegende Material, bestehend aus vielen Tausenden von Leitvermögen von Lösungen, auf diese Grundlage zurückführbar zu machen. Es sollen also zum Schluss noch — soweit dies möglich ist — für die verschiedenen Gruppen von Beobachtungen Reductionsfactoren abgeleitet werden, die gleichzeitig die anzubringenden Correctionen und die Umrechnung auf absolutes Maass enthalten.[2])

Quellen von constanten Fehlern bei der Messung von Leitvermögen können im Rheostaten, in der Widerstandscapacität der Versuchsgefässe und im Thermometer liegen. Es ist glücklicherweise nicht nöthig, diese einzelnen Fehler-

1) C. Déguisne, Temperaturcoefficienten des Leitvermögens sehr verdünnter wässeriger Lösungen. Inaug.-Diss. Strassburg 1895.

2) Das ganze bisher bekannte Material liegt, soweit es zur Reduction geeignet ist, uns bereits umgerechnet vor und soll sehr bald an einem anderen Orte veröffentlicht werden.

Tabelle 11.

t	H_2SO_4 (bei 18° max.) $\varkappa$		$MgSO_4$ (bei 18° max.) $\varkappa$		NaCl (bei $t°$ gesättigt) $\varkappa$	
0°	0,5184		0,02877		0,1345	
		120		102		41
1	0,5304		0,02979		0,1386	
		121		104		41
2	0,5425		0,03083		0,1427	
		122		105		42
3	0,5547		0,03188		0,1469	
		122		106		43
4	0,5669		0,03294		0,1512	
		123		108		43
5	0,5792		0,03402		0,1555	
		123		110		44
6	0,5915		0,03512		0,1599	
		123		111		44
7	0,6038		0,03623		0,1643	
		123		112		45
8	0,6161		0,03735		0,1688	
		124		114		46
9	0,6285		0,03849		0,1734	
		123		114		45
10	0,6408		0,03963		0,1779	
		124		116		47
11	0,6532		0,04079		0,1826	
		124		118		46
12	0,6656		0,04197		0,1872	
		124		118		47
13	0,6780		0,04315		0,1919	
		124		119		47_1
14	0,6904		0,04434		$0,1966_1$	
		124		121		47_9
15	0,7028		0,04555		$0,2014_6$	
		123		121		48_2
16	0,7151		0,04676		$0,2062_9$	
		124		123		48_6
17	0,7275		0,04799		$0,2111_5$	
		123		123		49_0
18	0,7398		0,04922		$0,2160_5$	
		124		124		49_4
19	0,7522		0,05046		$0,2209_9$	
		123		125		49_7
20	0,7645		0,05171		$0,2259_6$	
		123		126		50_0
21	0,7768		0,05297		$0,2309_6$	
		122		127		50_4
22	0,7890		0,05424		$0,2360_0$	
		123		127		51
23	0,8013		0,05551		0,2411	
		122		128		51
24	0,8135		0,05679		0,2462	
		122		129		51
25	0,8257		0,05808		0,2513	
		121		129		52
26	0,8378		0,05937		0,2565	
		121		130		51
27	0,8499		0,06067		0,2616	
		121		130		53
28	0,8620		0,06197		0,2669	
		120		131		52
29	0,8740		0,06328		0,2721	
		120		131		53
30	0,8860		0,06459		0,2774	
		120		132		53
31	0,8980		0,06591		0,2827	
		119		132		53
32	0,9099		0,06723		0,2880	
		118		132		53
33	0,9217		0,06855		0,2933	
		118		133		54
34	0,9335		0,06988		0,2987	
		118		133		54
35	0,9453		0,07121		0,3041	
		117		133		54
36	0,9570		0,07254		0,3095	

Tabelle 11.

t	KCl normal $\varkappa$		KCl $^1/_{10}$-normal $\varkappa$		KCl $^1/_{50}$-normal $\varkappa$		KCl $^1/_{100}$-normal $\varkappa$	
0°	0,06541		0,00715		0,001521		0,000776	
		172		21		45		24
1	0,06713		0,00736		0,001566		0,000800	
		173		21		46		24
2	0,06886		0,00757		0,001612		0,000824	
		175		22		47		24
3	0,07061		0,00779		0,001659		0,000848	
		176		21		46		24
4	0,07237		0,00800		0,001705		0,000872	
		177		22		47		24
5	0,07414		0,00822		0,001752		0,000896	
		179		22		48		25
6	0,07593		0,00844		0,001800		0,000921	
		180		22		48		24
7	0,07773		0,00866		0,001848		0,000945	
		181		22		48		25
8	0,07954		0,00888		0,001896		0,000970	
		182		23		49		25
9	0,08136		0,00911		0,001945		0,000995	
		183		22		49		25
10	0,08319		0,00933		00,01994		0,001020	
		185		23		49		25
11	0,08504		0,00956		0,002043		0,001045	
		185		23		50		25
12	0,08689		0,00979		0,002093		0,001070	
		187		23		49		25
13	0,08876		0,01002		0,002142		0,001095	
		187		23		51		26
14	0,09063		0,01025		0,002193		0,001121	
		189		23		50		26
15	0,09252		0,01048		0,002243		0,001147	
		189		24		51		26
16	0,09441		0,01072		0,002294		0,001173	
		190		23		51		26
17	0,09631		0,01095		0,002345		0,001199	
		191		24		52		26
18	0,09822		0,01119		0,002397		0,001225	
		192		24		52		26
19	0,10014		0,01143		0,002449		0,001251	
		193		24		52		27
20	0,10207		0,01167		0,002501		0,001278	
		193		24		52		27
21	0,10400		0,01191		0,002553		0,001305	
		194		24		53		27
22	0,10594		0,01215		0,002606		0,001332	
		195		24		53		27
23	0,10789		0,01239		0,002659		0,001359	
		195		25		53		27
24	0,10984		0,01264		0,002712		0,001386	
		196		24		53		27
25	0,11180		0,01288		0,002765		0,001413	
		197		25		54		28
26	0,11377		0,01313		0,002819		0,001441	
		197		24		54		27
27	0,11574		0,01337		0,002873		0,001468	
				25		54		28
28			0,01362		0,002927		0,001496	
				25		54		28
29			0,01387		0,002981		0,001524	
				25		55		28
30			0,01412		0,003036		0,001552	
				25		55		29
31			0,01437		0,003091		0,001581	
				25		55		28
32			0,01462		0,003146		0,001609	
				26		55		29
33			0,01488		0,003201		0,001638	
				25		55		29
34			0,01513		0,003256		0,001667	
				26		56		
35			0,01539		0,003312			
				25		56		
36			0,01564		0,003368			

quellen überall zu kennen. Denn die grosse Mehrzahl der Messungen ist empirisch an diejenigen von Kohlrausch und Grotrian angeschlossen worden und man sieht leicht, dass bei diesem Vorgehen *nur in sich richtige Beobachtungen verlangt werden*, um dem erhaltenen Zahlenmaterial einen constanten Reductionsfactor zu geben, nämlich denjenigen der zum Aichen benutzten Normallösung. Die benutzte Widerstandsscala braucht nur *relativ* richtig zu sein; welche Einheit sie hatte, ist gleichgültig.

Abweichungen der Thermometer kommen allerdings in Betracht, aber wenn sie constant sind, nur so weit als die Normalflüssigkeit einen, von den mit ihr verglichenen Electrolyten verschiedenen Temperaturcoefficienten des Leitvermögens besitzt; sie haben also bei den weitaus am meisten benutzten und gemessenen Flüssigkeiten, nämlich den *Salzlösungen* nur *einen geringen Einfluss*, weil die Unterschiede der Temperaturcoefficienten hier nicht gross zu sein pflegen. In diesen Fällen dürfte im allgemeinen nur *der zehnte bis fünfte Theil des Thermometerfehlers* wirksam werden; in anderen Fällen wird selten mehr als ein Viertel und im äussersten Falle höchstens etwa die Hälfte desselben hereinkommen.

Eingehend aber müssen die Beobachtungen von Kohlrausch und Grotrian selbst discutirt werden, weil sie auf einer selbstgeschaffenen Unterlage beruhen, deren Herstellung zudem in der damaligen Zeit mit viel grösseren Schwierigkeiten zu kämpfen hatte als die späteren Bestimmungen. Das Material dazu liegt vor, insofern alte Widerstandsgefässe und Thermometer erhalten sind und auch über die Widerstandseinheit ein jedenfalls genähert zutreffender Schluss gezogen werden kann.

Motivirt ist die eingehende Behandlung nicht nur dadurch, dass gegen 600 Leitvermögen in Frage kommen, die an 270 Lösungen von 55 verschiedenen Electrolyten bestimmt wurden, sondern auch durch die Vorliebe, mit welcher diese Beobachtungen in der Literatur kritisirt worden sind. Als mittleres Resultat kommt eine an den Leitvermögen anzubringende Correction von etwa + 5 pro mille heraus, die aber mit der in der Kritik vermutheten Polarisation sehr wenig zu thun hat, vielmehr zu etwa 3 pro mille aus einer *zu klein* gemessenen

Widerstandscapacität der Gefässe stammt (§ 12) und dem Rest nach aus dem Uebergang von der alten zur Wasserstofftemperaturscala.

Allgemeiner Ausdruck für die Correctionen.

Die Umrechnung eines auf Quecksilber bezogenen Leitvermögens k auf die cm-Ohm-Einheit, unter gleichzeitiger Berücksichtigung der bei der früheren Rechnung begangenen Fehler, geschieht wie folgt, wobei die etwa durch Polarisation bei der Messung mit langsameren Schwingungen bewirkte Correction gleich mit eingerechnet werde. Es bedeute

C_0 die bei der früheren Rechnung angenommene, mit 10^4 multiplicirte, und

C die richtige Widerstandscapacität des Gefässes in cm^{-1};

γ den relativen Fehler, d. h. C/C_0 sei $= 1 + \gamma$;

τ die an der benutzten Temperaturscale anzubringende Correction; τ ist negativ bei dem Uebergang vom gewöhnlichen Quecksilber- zum Gasthermometer;

σ den relativen Fehler, um welchen die benutzte Siemenseinheit zu gross war;

ε die scheinbare Vermehrung des bei der Beobachtung gemessenen Widerstandes durch Polarisation;

w den gemessenen Widerstand des Electrolytes;

α den Temperaturcoefficienten des Leitvermögens in Theilen desselben bei der Beobachtungstemperatur.

Das Leitvermögen $\varkappa$ in $Ohm^{-1}cm^{-1}$ wird dann

$$\varkappa = 10630 \,.\, k \,.\, \frac{C}{C_0} \frac{1}{1+\sigma} \frac{1}{1+\alpha \,.\, \tau} \frac{w}{w-\varepsilon}$$

oder, insofern alle Correctionen klein sind,

$$\varkappa = 10630\, k \,.\, \left(1 + \gamma - \sigma - \alpha \,.\, \tau + \frac{\varepsilon}{w}\right).$$

12. Bestimmungen von Kohlrausch und Grotrian, und von Kohlrausch (1874—1879).[1])

Widerstandscapacität der Gefässe. Es kommen die in § 5 untersuchten Gefässe I, II, III und V in Betracht. Deren

1) F. K. u. Grotrian, Pogg. Ann. **154.** p. 1 u. 215. 1875; F. K. ib. **159.** p. 233. 1876; Wied. Ann. **6.** p. 1 u. 145. 1879. Ueber die verdünnten Lösungen (1885) vgl. § 13.

Widerstandscapacitäten, mit 10000 multiplicirt, waren von Kohlrausch und Grotrian in zwei Versuchsreihen nach verschiedenen Methoden aus dem Widerstande einer Zinksulfatlösung zwischen Zinkelectroden ermittelt worden[1]) zu

für Gefäss	I	II	III	V
	102,83	—	23,09	5,080
	102,50	—	22,97	5,067
Mittel	$C_0 = 102{,}66$	36,11	23,03	5,074

Diese Mittelzahlen wurden den Beobachtungen zu Grunde gelegt, da man einen sicheren Grund für die, allerdings die Beobachtungsfehler übersteigende Differenz nicht anzugeben wusste.

Unsere jetzigen Zahlen (§ 5) lauten nun

I	II	III	V
102,979	36,171	23,108	5,078

Mit ihnen stimmt die obere Reihe der früheren Aichungen sehr nahe überein und wenn nur diese vorgelegen hätte, so würden die begangenen Fehler sich auf etwa ein Tausendstel beschränken. In den Mittelwerthen wachsen sie fast bis zum Dreifachen. Für die obere Reihe waren constante Ströme gebraucht worden; die zweite Reihe fand man mit einzelnen Inductionsstössen am Galvanometer. Man sieht jetzt, dass *die unteren Zahlen zu klein ausgefallen waren.* Die Ursache hiervon lässt sich nachträglich nicht mehr feststellen. Sie könnte in einem Localeinfluss des Inductormagnets auf die Galvanometernadel bestanden haben, oder auch darin, dass bei der zweiten Reihe wegen einer Temperaturverschiedenheit um fast 2° eine Extrapolation des Leitvermögens um fast 5 Proc. vorlag. Aus diesem Grunde hätte man der oberen Reihe ein grösseres Gewicht beilegen können; dergleichen ist aber in der Annahme, dass der Unterschied „von einer Spur Polarisation bei der ersten Bestimmung herrühren *könnte*“ (l. c. p. 13) damals nicht geschehen.

1) l. c. p. 13. Gefäss II wurde erst später gebraucht und damals an die anderen angeschlossen. — Die früheren Zahlen, welche die Widerstandseinheit auf die Länge 1 m und den Querschnitt 1 mm² bezogen, sind entsprechend der jetzigen durchgängigen Einführung des Centimeters mit 10^4 multiplicirt.

Die wegen der Widerstandscapacität der Gefässe an den Leitvermögen der von Kohlrausch und Grotrian und später von Kohlrausch allein beobachteten Lösungen anzubringenden Reductionsfactoren[1]) betragen also

	$\frac{C}{C_0} = 1 + \gamma$
für I (die meisten gut leitenden Säuren)	$\frac{102{,}979}{102{,}66} = 1{,}0031$
„ II (einige Säuren und Salze)	$\frac{86{,}171}{86{,}11} = 1{,}0017$
„ III (die meisten Salze)	$\frac{28{,}108}{28{,}08} = 1{,}0034$
„ V (schlecht leitende Lösungen)	$\frac{5{,}078}{5{,}074} = 1{,}0008,$

im Mittel 1,0022. In den einzelnen Fällen, wo andere (kleinere) Gefässe benutzt worden sind, kann nahe 1,0035 gebraucht werden.

Die Widerstandseinheit. Die von Kohlrausch und Grotrian zu Grunde gelegte Siemenseinheit entsprach zwei Vierer-Dosen Nr. 1135 u. 1143, die im Jahre 1869 von Siemens & Halske für einen anderen Zweck mit besonderer Sorgfalt an die Reproduction der Siemenseinheit durch Dehms[2]) angeschlossen waren. Mit denselben Stücken waren damals noch vier andere Neusilberwiderstände, A, B, C, D bezeichnet, verglichen worden.[3]) So alte, stets sorgfältig behandelte Stücke mit dem neuen Maass zu vergleichen, bietet an sich Interesse. Die sechs Stücke wurden 1897 durch Hrn. Lindeck an die neuen Normale der Reichsanstalt angeschlossen. Die 1869 angenommenen und die 1897 gefundenen Werthe sind, alle auf 19° bezogen,

	1869 Siemenseinheit	1897 Ohm	Ohm (1897) / Siem.-Einh. (1869)
Nr. 1135	3,9993	3,7664	1,0619
„ 1143	4,0012	3,7665	1,0623
„ A	4,1023	3,8559	1,0639
„ B	4,0979	3,8563	1,0627
„ C	4,1097	3,8661	1,0630
„ D	4,0967	3,8581	1,0619
			Mittel = 1,0626

1) Das gebrauchte Gefäss ist in jedem Falle angeführt.
2) Dehms, Pogg. Ann. **136**. p. 260. 1869.
3) F. K., Pogg. Ann. Erg.-Bd. **6**. p. 31. 1874.

Um $^4/_{10000}$ sind also im Mittel die alten Einheiten jetzt zu gross.

Ein Beweis dafür, wie nahe die alte Einheit richtig war, ist hierdurch natürlich nicht geliefert, da durch die Zahlen selbst, deren Abweichungen vom Mittel in einem Falle ein Tausendstel übersteigen, eine Veränderlichkeit der Widerstände angezeigt wird. Es sind vier Drahtsorten; B und C bestanden aus demselben Drahte; die Stücke derselben Sorte haben sich also nahe gleich gehalten.

Jedenfalls aber liegt kein Grund vor, einen Correctionsfactor einzuführen, denn die an dem richtigen Verhältniss 1,0630 fehlenden $^4/_{10000}$ können auf das gewohnheitsmässige Anwachsen der Neusilberwiderstände mit der Zeit hinauslaufen. Wir setzen also (p. 443) $\sigma = 0$.

Correction der Thermometer auf die Wasserstoffscale. Die Beobachtungen müssen gruppenweise etwas verschieden corrigirt werden, wenn die Rechnung genauer als auf ein Tausendstel ausgeführt werden soll.

a) *Chloride und HNO_3 bei Kohlrausch und Grotrian, sowie H_2SO_4, H_3PO_4 und $C_2H_4O_2$ bei Kohlrausch.*[1]) Die Temperaturen waren auf das wegen der Eispunktsabweichung corrigirte Mittel der Ablesungen an zwei äusserlich gleichen, in $^1/_{10}{}^0$ getheilten Geissler'schen Thermometern bezogen. Das eine, noch erhaltene Thermometer (mit VIII bezeichnet), wurde von Hrn. Grützmacher mit der Wasserstoffscale der Reichsanstalt verglichen. Dasselbe erfordert hiernach, wenn der Eispunkt corrigirt ist, bei den Beobachtungstemperaturen 18, 26 und 40° die Correctionen −0,063, −0,069 und −0,205°. Aus den alten Protocollen ergiebt sich dann für das zerbrochene entsprechend − 0,145, − 0,215 und − 0,198°; für das Mittel aus beiden also − 0,104, − 0,142 und − 0,202°. Dazu kommt in höherer Temperatur[2]) die früher übersehene Fadencorrection, welche für Zimmertemperatur nachträglich bei 26 und 40° auf + 0,051 und + 0,161° festgestellt wurde. Hieraus ergiebt sich

1) F. K. u. Grotrian, Pogg. Ann. **154.** p. 1. 1875; F. K. ib. **159.** p. 233. 1876.

2) Die Beobachtungen bei 0° sind im Winter mit kühler Umgebung der Thermometer angestellt worden.

ıter Abrundung nach grösseren Zahlen wegen der Wanderung s Eispunktes) die Correction

bei	0	18	26	40°
$\tau =$	± 0	$-0{,}11$	$-0{,}10$	$-0{,}05°$

b) *Die übrigen 48 Electrolyte bei Kohlrausch.*[1]) Die Temraturen waren auf Thermometer VIII bezogen, es ist also tsprechend

$$\tau = \pm 0 \qquad -0{,}07 \qquad -0{,}02 \qquad -0{,}05°$$

Bei einem erheblichen Theil[2]) dieser Körper, welcher später obachtet worden ist, hat man wegen einer erst nachträglich kannten Wanderung des Eispunktes τ um $-0{,}02°$ zu verössern.

Es kann auf den ersten Blick kleinlich erscheinen, dass e Correctionen auf einzelne Hundertstel von Graden behandelt rden. Man wolle indessen beachten, dass $0{,}02°$ denselben hler bedingen, wie es der nachher besprochene Einfluss der larisation im äussersten Falle thut.

Correction wegen Polarisation. Hr. M. Wien[3]) hat für die rrection s, um welche der beobachtete Widerstand zu gross ıcheint, einen Ausdruck aufgestellt, der, in der Annahme, ss die Platinirung der Electroden beiderseits die gleiche Beıaffenheit gehabt hätte, auf die Verhältnisse bei Kohlusch und Grotrian angewandt, etwa $s = 0{,}044$ Siemensıheit giebt. Unter den sämmtlichen 250 Leitvermögen bei ° werden hierdurch nur drei mit etwas über $^1/_2$ pro mille troffen, die grosse Mehrzahl wird überhaupt kaum merklich rührt.

Es war trotzdem beabsichtigt, die Grösse aus den s. Z. r Prüfung des Verfahrens angestellten Versuchen[4]) zu er-

1) F. K., Pogg. Ann. **159.** p. 233. 1876; Wied. Ann. **6.** p. 1 u. 145. 1879.

2) Nämlich bei den Jodiden von Na, Li, NH_4, den Nitraten von , Ag, Ca, Mg, Ba, den Carbonaten von Na, Li, NH_4, ferner bei KF, SO_4, KH_2PO_4, LiOH, BaO_2H_2, NH_3 und NaCl gesättigt. — Auf hier- gehörige Fälle von einzelnen Concentrationen einzugehen, lohnt nicht, kleinen Abweichungen, die bis $0{,}02°$ gehen, sind in der zu veröffentnenden umgerechneten Zusammenstellung berücksichtigt.

3) M. Wien, Wied. Ann. **58.** p. 65. 1896; F. K., l. c. **60.** p. 330. 1897.

4) F. K. u. Grotrian, l. c. p. 8—10. — Statt der Zahl 366,89 unter . 2 p. 9 daselbst ist 367,54 zu setzen, wodurch der daneben geschriebene

mitteln, aus denen sich ergeben hatte, dass jedenfalls nur ein kaum merklicher Einfluss der Polarisation bestand. Es zeigt sich aber, dass diese anfänglichen Versuche zu dem genannten Zwecke doch nicht genügen, und zwar wegen der Temperaturbestimmung bei denselben. Denn die bei den ersten Versuchen benutzten Thermometer waren nur in ganze Grade getheilt und in den beiden vorliegenden Versuchsreihen würde $^1/_{20}{}^0$ Fehler bereits einen Fehler von 0,1 bez. 0,4 Siemenseinheit bewirken. Die Grösse 0,044 Siem. ist eben in solchen Fällen kaum merklich. Zudem handelt es sich um eine Correction, die der Wechselzahl des Stromes und nicht, wie damals angenommen wurde, ihrem Quadrate umgekehrt proportional sein soll.

Eine quantitative Ableitung ist nicht möglich, man kann aber aus den Versuchen wohl schliessen, dass die Correction den doppelten Betrag jener Grösse nicht überschreitet, was auch von vornherein unwahrscheinlich ist. Kleiner als Null kann sie auch nicht sein und so mag sie mit dem Wien'schen Werth

$$\varepsilon = 0{,}044 \text{ Siemens-Einheit}$$

in Rechnung gesetzt werden. Dann ist man sicher, dass auch in den wenigen extremen Fällen kein Promille Fehler vernachlässigt wird.

Endformel. Die Umrechnung der von Kohlrausch und Grotrian oder von Kohlrausch allein mit dem Dynamometer bestimmten Leitvermögen k geschieht nach dem Vorigen vollständig mittels des Ausdrucks

$$\varkappa = 10630\, k \left(1 + \gamma - \alpha\tau + \frac{0{,}044}{w}\right);$$

γ beträgt je nach den Widerstandsgefässen I, II, III oder V $+0{,}0031$, $+0{,}0017$, $+0{,}0034$ oder $+0{,}0008$. τ ist in mittlerer Temperatur je nach den drei Gruppen $= -0{,}11^0$, $-0{,}07^0$ oder $-0{,}09^0$ (vgl. p. 447); α ist der Temperaturcoefficient des Leitvermögens, zwischen 0,012 und 0,030 liegend, wenn man von einzelnen extremen Fällen absieht; $-\alpha\tau$ ist also immer ein positives Correctionsglied und beläuft sich auf $+0{,}001$ bis $+0{,}003$.

Fehler gleich 0,12 statt $-0{,}53$ wird. Das dicht darunter stehende 0,53 muss, wie man sieht, 0,03 heissen. Endlich soll p. 10 oben natürlich nicht 16,97, sondern 15,97° stehen.

w ist in Siemenseinheiten auszudrücken, ist selten <100 und das letzte Glied kommt daher selten zu einer Bedeutung. Statt $1/w$ kann k/C geschrieben werden.[1])

Auf $^1/_{1000}$ Unsicherheit aber wird meistens nicht viel ankommen. Dann genügt es, den mittleren Betrag der Correctionen zusammenzufassen, indem man *an die Stelle des theoretischen Factors 10630 einen um 5 bis 6 pro mille vergrösserten setzt, also* $\varkappa = 10690 \cdot k$ *berechnet.*

Andere Temperaturen als 18° und Temperaturcoefficienten. Für τ gelten die betreffenden Grössen von p. 447. Anstatt α ist ferner, wenn α wie gewöhnlich in Theilen des Leitvermögens bei 18° ausgedrückt ist, zu setzen

$$\frac{\alpha}{1 + \alpha(t-18)} .$$

Man wird aber selten an dem Leitvermögen bei der anderen Temperatur Interesse haben, sondern an dem Temperaturcoefficienten, der aus ihr bestimmt ist.

Die meistens mitgetheilten Coefficienten zwischen 18 und 26° werden ganz unbedeutend beeinflusst; man hat fast überall die letzte mitgetheilte Stelle (d. h. die vierte Decimale) um eine Einheit zu verkleinern.

Etwas grösser ist natürlich der Einfluss auf die Vertheilung des Temperaturganges auf zwei Glieder in der Formel

$$\varkappa = \varkappa_0 (1 + \alpha t + \beta t^2).$$

So kommen für den von Kohlrausch und Grotrian aus den Beobachtungen bei 0°, 18° und 40° bestimmten Temperaturgang die Correctionen[2])

1) Für die mit geringerem Anspruch auf Genauigkeit in den kleinen Gefässen IX und X bestimmten Leitvermögen ist $\gamma = +0{,}0035$; an die Stelle von 0,044 träte, nach dem Verhältniss der Electrodenflächen geschätzt, die Zahl 0,25 Siem.

2) Da Umrechnungen solcher Coefficienten wegen Aenderung der Temperaturscale nicht selten vorkommen, so sei auf eine einfache Rechnung zu diesem Zwecke hingewiesen. Die der Formel zu Grunde liegenden drei Temperaturen seien gewesen T_0, T_1 und T_2, d. h. $t_1 = T_1 - T_0$ und $t_2 = T_2 - T_0$. Hinterher findet man, dass die Zahlen t_1 und t_2 in $t_1 + \tau_1$ und $t_2 + \tau_2$ zu ändern sind. Dann erfahren die vorher berechneten α und β die Aenderungen

$$\Delta\alpha = + 0{,}0101\,\alpha + 0{,}32\,\beta$$
$$\Delta\beta = - 0{,}00022\,\alpha - 0{,}0055\,\beta,$$

was durchschnittlich $\Delta\alpha = + 0{,}0003$ und $\Delta\beta = - 0{,}000007$ ergiebt.

Prüfungsbeispiele. Eine genaue experimentelle Prüfung der Voraussetzungen, die dieser Reduction zu Grunde liegen, würde die Wiederholung einer grossen Anzahl der Beobachtungen verlangen. Wenn man sich auf eine Anzahl von Stichproben beschränkt, so können diese nicht mehr ergeben, als was man bezüglich der Reinheit der Stoffe, der Richtigkeit der quantitativen Analyse und der Widerstandsbestimmung einzelner Lösungen erwarten darf; also eine Uebereinstimmung auf ein Tausendstel wäre zuviel verlangt. Einige Lösungen, deren specifisches Gewicht den früheren Rechnungen auf die fünfte Decimale mit einiger Wahrscheinlichkeit entnommen werden konnte, dass diese Stelle auf einige Einheiten richtig sei, wurden aus reinen abgewogenen Präparaten nahezu wieder hergestellt. Leitvermögen und specifisches Gewicht, das letztere jetzt in der fünften Decimale noch zuverlässig, wurden in der Nähe der früher angewandten Temperaturen gemessen. Das zugehörige alte Leitvermögen rechnete man nach der Formel (p. 448) um und corrigirte es dann mittels der Curven für das Leitvermögen einerseits nach dem Unterschiede der specifischen Gewichte, andererseits nach demjenigen der Procentgehalte der beiderseitigen Lösungen. Hinzugenommen sind die Werthe von H_2SO_4 und NaCl, gesättigt, die sich ohne weiteres vergleichen lassen.[1])

$$\Delta\alpha = \frac{\alpha\left(\tau_2 \frac{t_1}{t_2} - \tau_1 \frac{t_2}{t_1}\right) + 2\beta(t_1\tau_2 - t_2\tau_1)}{t_2 - t_1}$$

und

$$\Delta\beta = \frac{\alpha\left(\frac{\tau_1}{t_1} - \frac{\tau_2}{t_2}\right) + 2\beta(\tau_1 - \tau_2)}{t_2 - t_1}.$$

Hiernach ist, besonders wenn man eine Gruppe von gleichartigen Beobachtungen zu corrigiren hat, sehr einfach zu rechnen.

1) Bei KBr 36 proc. liegt in dem alten spezifischen Gewicht vermuthlich ein Fehler vor, der sich nicht mehr auffinden liess.

Es sei noch bemerkt, dass stets Wasser von 4° zu Grunde liegt und

Tabelle 12.

	Die neuen Lösungen					Die alten Lösungen, corrigirt nach			
	Procente	Spec. Gewicht t	$s_{t/4}$	Leitvermögen t	$\varkappa_t$	dem spec. Gewicht $\varkappa_t$	Diff.	dem Procentgehalt $\varkappa_t$	Diff.
	20,92 %	17,02°	1,14061	18,15°	0,2814	0,2807	−0,25 %	0,2806	−0,26 %
B_3	9,972	15,04	1,06399	16,95	0,08187	0,08162	−0,30	0,08186	−0,01
B_4	9,995	19,72	1,08093	18,11	0,08617	0,08626	+0,10	0,08616	−0,01
	35,28	15,80	1,31938	17,22	0 3404	0,3460	(+1,6)!	0,3398	−0,18
O_3	20,06	17,52	1,14466	18,08	0,13117	0,13101	−0,12	0,13074	−0,33
	23,57	15,61	1,25004	17,90	0,15101	0,1505	−0,33	0,15099	−0,01
D_4	$10,10_2$	15,73	1,10557	16,93	0,04039	0,04040	+0,02	0,04052	+0,32
B_4	Max.-Leit.			18,00	0,7398		0,7387	−0,15	
	gesättigt			18,00	0,2161		0,2157	−0,18	

Man wird von der Uebereinstimmung befriedigt sein. Durchschnittlich erscheinen die umgerechneten alten Leitvermögen um ungefähr ein Tausendstel zu klein, was darauf hinauslaufen kann, dass die Rheostatenwiderstände sich im Laufe der Jahre etwas vergrössert hätten. Wollte man aus den Differenzen eine Aenderung der Correctionsformel ableiten, so wäre etwa 10640 statt 10630 zu schreiben und das Correctionsglied wegen der Polarisation zu verdoppeln. Aber nach den 9 Fällen, in denen der Zufall eine grosse Rolle spielen kann, dies zu thun wäre doch gewagt. Es kommt auf das zu corrigirende Tausendstel auch wenig an.

Die oben angegebenen Lösungen von KCl, KNO_3, K_2SO_4, $NaNO_3$, $MgSO_4$ lassen sich leicht reproduciren und können vielleicht gelegentlich als *Normalflüssigkeiten* zum Aichen von Gefässen dienen. Die Substanzen enthielten nach einer Untersuchung durch Hrn. Mylius höchstens Spuren von Verunreinigungen.

nicht, wie in Landolt und Börnstein's Tabellen versehentlich mitgetheilt wird, Wasser von der Temperatur der Lösung.

13. Andere Arbeiten.

Verdünnte Lösungen; Kohlrausch[1]) 1885; Loeb und Nernst[2]); MacGregory[3]); Sheldon[4]). Auch die Lösungen von Long.[5])

Hier lässt sich eine summarische Correction anwenden. Die Beobachtungen sind mit Hülfe unserer Chlorkaliumlösungen reducirbar. Denn die Messungen von Kohlrausch enthalten eine doppelt bestimmte Reihe von KCl-Lösungen, und seine übrigen beziehen sich ja von selbst auf dasselbe Maass wie diese. Und für die Bestimmungen von Loeb und Nernst, sowie von MacGregory gilt das nämliche, denn die Leitvermögen sind auf KCl- oder $AgNO_3$-Lösungen mit den Zahlen von Kohlrausch als Unterlage zurückgeführt worden.

Die Beobachtungen von Long an concentrirteren Lösungen von Salzen schwerer Metalle endlich, die ersten, welche mit dem Telephon ausgeführt wurden, sind in Würzburg fast zu derselben Zeit angestellt, wie diejenigen von Kohlrausch, und die beiderseitigen Grundlagen der Messung sind die nämlichen. Dasselbe gilt von Sheldon, dessen Beobachtungen aber wegen ihres besonderen Zweckes für absolute Werthe weniger in Frage kommen.

Nun hatte sich p. 436 dieses Aufsatzes und bei Kohlrausch l. c. p. 187 ergeben für die

		$\varkappa_{18}$	$k_{18} \cdot 10^4$	$\frac{\varkappa}{k}$	Gewicht
einfach	normale Lösung	0,09822	0,091845	10694	4
zehntel	„ „	0,01119	0,010466	10692	2
hundertstel	„ „	0,001225	0,001147	10680	1
				Mittel = 10691	

Demnach werden diese Bestimmungen einfach nach der Formel reducirt

$$\varkappa = 10691 \cdot k.$$

1) F. K., Wied. Ann. **26.** p. 161. 1885.
2) Loeb u. Nernst, Zeitschr. f. physik. Chem. **2.** p. 958. 1888.
3) MacGregory, Diss. Strassb. 1893; Wied. Ann. **51.** p. 126. 1894.
4) Sheldon, ib. **34.** p. 122. 1888.
5) Long, ib. **11.** p. 37. 1880.

Mit anderen Worten, man kann mit dem theoretischen Factor 10630 reduciren und das Resultat um 5,7 pro mille vergrössern.[1])

Denselben Reductionsfactor hatten wir für die Beobachtungen von Kohlrausch, sowie von Kohlrausch und Grotrian an concentrirteren Lösungen p. 449 für den Fall abgeleitet, dass man daselbst eine mittlere Correctionsgrösse anwenden wollte.

Beobachtungen aus dem Laboratorium von Ostwald und im Anschluss hieran; Bader, Barth, Bredig, Ebersbach, Franke, Hantzsch und Miolati, Noyes und Abbot, Ostwald, Szyszkowski, Tammann, Trübsbach, Walden, Werner und Miolati u. A.[2])

Hier wird $\varkappa = 10660 . k$ gemeinschaftlich einzuführen sein. Die Voraussetzung dazu ist, dass die Verfasser nach der von Ostwald[3]) gegebenen Regel geaicht haben, nach welcher 1/50 normale KCl-Lösung bei 25° zum Aequivalentleitvermögen $1297 . 10^{-8}$ eingesetzt wird, also zum Leitvermögen $k = 0{,}02 . 1297 . 10^{-8} = 2594 . 10^{-10}$. Aus Tab. 11 findet sich für 25° $\varkappa = 0{,}002\,765$, sodass

$$\frac{\varkappa}{k} = \frac{0.002\,765}{2594} . 10^{10} = 10660$$

der Reductionsfactor wird.

---

1) Die Bemerkung bei F. K., Wied. Ann. **26.** p. 178. 1885 über die Normaleinheiten ist hierdurch mit erledigt.

2) *Gemeinschaftl. Anmerkung:* Bader, Zeitschr. f. physik. Chem. **6.** p. 289. 1890; Barth, ib. **9.** p. 176. 1892; Bredig, ib. **13.** p. 191. 289. 1894; Ebersbach, ib. **11.** p. 608. 1893; Franke, ib. **16.** p. 463. 1895; Hantzsch u. Miolati, ib. **10.** p. 1. 1892; Noyes u. Abbot, ib. **16.** p. 125. 1895; Szyszkowski, ib. **22.** p. 173. 1897; Tammann, ib. **6.** p. 121. 1890; Trübsbach, ib. **16.** p. 708. 1895; Walden, ib. **1.** p. 529; **2.** p. 49; **9.** p. 433; **10.** p. 563 u. 638. 1887 bis 1892; Werner u. Miolati, ib. **12.** p. 35. 1893. — Ostwald's eigene Bestimmungen werden aus der späteren Zusammenstellung in seiner Allgemeinen Chemie, 2. Aufl. II, p. 722 ff. 1893 zu entnehmen sein; die früher veröffentlichten Zahlen weichen hiervon etwas ab. Die von den anderen genannten Verfassern herrührenden Leitvermögen sind zum Theil an derselben Stelle abgedruckt.

3) Ostwald, Zeitschr. f. physik. Chem. **2.** p. 567. 1888.

Beobachtungen an Cadmium- und auch Quecksilbersalzen; Grotrian[1]) und Wershofen[2]).

Die Gefässe wurden mit Maximal-Schwefelsäure, gesättigter Kochsalz- und Maximal-Bittersalzlösung unter der damals gebräuchlichen Annahme der Leitvermögen $k \cdot 10^8 = 6914$, 2015 und 456 geaicht. Die letztere Zahl, welche auf Grund einer Interpolation zwischen weit auseinanderliegenden Werthen der Curve von Kohlrausch um fast 1 Proc. zu klein ausgefallen war, bewirkt einen ungewöhnlich grossen Reductionsfactor. Derselbe berechnet sich für Grotrian's Gefässe

	Nr I	II	III
zu	10735	10760	10780

Für Wershofen's Zahlen gilt ebenfalls 10760.

Beobachtungen an Doppelsalzen; E. Klein.[3])

Klein[3]) aichte allerdings nur mit Kochsalzlösung, weil er den Fehler an $MgSO_4$ bemerkt hatte. Es ist aber vorzuziehen, aus seinen eigenen Messungen den Reductionsfactor hinterher abzuleiten. Man erhält dann 10671 ± 10.

Eine Reihe von Beobachtern, die für die Grundlagen der absoluten Zahlen keine näheren Angaben machen oder deren Beobachtungsmaterial eine grössere Genauigkeit nicht beansprucht, wird man mit dem runden Factor 10700 versehen dürfen. Hierher gehören die Arbeiten von Bender[4]), Bock[5]), Hartwig[6]), van't Hoff und Reicher[7]), Krannhals[8]), Trötsch[9]), Otten[10]).

---

1) Grotrian, Wied. Ann. **18.** p. 177. 183.
2) Wershofen, Zeitschr. f. phys. Chem. **5.** p. 481. 1890.
3) Klein, Diss. Würzburg 1885; Wied. Ann. **27.** p. 151. 1886.
4) Bender, Wied. Ann. **22.** p. 179. 1884; **31.** p. 872. 1887.
5) Bock, ib. **30.** p. 631. 1887.
6) Hartwig, ib. **33.** p. 58. 1888; **43.** p. 839. 1891.
7) van't Hoff u. Reicher, Zeitschr. f. phys. Chem. **2.** p. 777. 1888; **3.** p. 198. 1889.
8) Krannhals, ib. **5.** p. 250. 1890.
9) Trötsch, Wied. Ann. **41.** p. 259. 1890.
10) Otten, Inaug.-Diss. München 1887 (Die Leitfähigkeit der Fettsäuren).

Leitfähigkeiten von Lösungen sind häufig unter dem Namen „moleculares“ oder „Aequivalent-Leitvermögen“ als das Leitvermögen, getheilt durch die Concentration der Lösung angegeben; die letztere wird dabei in g-Mol. oder g-Aequ. im Liter gemessen. Es wird zweckmässig sein, statt des Liters das Cubikcentimeter einzuführen, wodurch der Factor 1000 hereintritt. Die alten Leitvermögen waren nun in der Regel entweder mit 10^8 oder mit 10^7 multiplicirt. Der ganze Reductionsfactor des molecularen Leitvermögens von Quecksilber auf $\text{Ohm}^{-1}\,\text{cm}^{-1}$ und zugleich von Liter auf Cubikcentimeter wird also im ersteren Falle = 0,106..., im zweiten = 1,06... Die von Ostwald und seinen Schülern mit μ bezeichneten Grössen z. B. erhalten dabei den Factor 1,066, d. h. sie sind nahe um $^1/_{15}$ ihres Betrages zu vergrössern.

Von absoluten Bestimmungen von Leitvermögen mit eigener Ermittelung der Constanten der Apparate sind uns nur diejenigen bekannt, welche von Tollinger[1]) und von Rasehorn[2]) zur Prüfung der Methode der Wechselströme ausgeführt wurden. Tollinger's Zahlen weichen im Mittel um etwa + 0,6 Proc., diejenigen von Rasehorn, wenn man sie nach der Verschiedenheit der specifischen Gewichte der Lösungen corrigirt und die mit unrichtigem Vorzeichen angebrachte Correction vom Luft- auf das Quecksilberthermometer umkehrt, im Mittel um + 0,4 Proc. von denjenigen von Kohlrausch und Grotrian ab, Resultate, die in Anbetracht der grösseren Schwierigkeiten bei den Methoden als befriedigende bezeichnet werden dürfen.

Charlottenburg, Januar 1898.

1) Tollinger, Wied. Ann. **1.** p. 510. 1877.
2) Rasehorn, Diss. Halle 1889.

(Eingegangen 1. Februar 1898.)

2. *Die Grundlagen der electrischen Widerstandseinheit für die Physikalisch-Technische Reichsanstalt;* *von W. Jaeger und K. Kahle.*

(Mittheilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Inhalt: Einleitung. — A. *Geometrische Auswerthung der Normalrohre.* 1. Calibrirung. 2. Messung der Länge bei 0°. 3. Auswägung des Rohrinhaltes bei 0°. 4. Berechnung des Widerstandes der Rohre; Ausbreitungswiderstand; Zusammenstellung der Resultate. — B. *Electrische Widerstandsmessungen.* 1. Allgemeines, Methode. 2. Copirung und Vergleichung der fünf Normalrohre. a) Vergleichung der Drahtwiderstände. b) Vergleichung der Quecksilberrohre mit den Drahtwiderständen; Resultate. — *Schluss.* Aeltere Vergleichungen der Normalrohre mit den Drahtwiderständen; Quecksilbercopien. Constanz der Copien.

Auf dem internationalen electrischen Congress zu Chicago im Herbste 1893 wurde das gesetzliche Ohm definirt als „der electrische Widerstand einer Quecksilbersäule von der Temperatur des schmelzenden Eises, deren Länge bei durchweg gleichem Querschnitt 106,3 cm und deren Masse 14,4521 g beträgt, was einem Quadratmillimeter Querschnitt gleich geachtet werden darf". [1])

Der Widerstand W eines gleichmässig cylindrischen Rohres ist dann also, abgesehen vom Ausbreitungswiderstand, ausgedrückt durch die Formel

$$W = \frac{14{,}4521}{(1063)^2} \frac{L^2}{G} = 12{,}78982 \times 10^{-6} \frac{L^2}{G},$$

wenn L die Länge des Rohres in Millimeter, G die Masse der entsprechenden Quecksilberfüllung von 0° in Gramm bedeutet. Der Coefficient des zweiten Ausdruckes stellt diejenige Quecksilbermasse dar, welche ein Rohr von 1 m Länge und 1 Ohm Widerstand bei 0° füllen würde. Wenn das Rohr

1) Vgl. auch die „Vorschläge zu gesetzlichen Bestimmungen über electrische Maasseinheiten; entworfen durch das Curatorium der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt; Beiheft zur Zeitschr. f. Instrumentenk. **13.** 1893.

nicht vollkommen cylindrisch ist, so muss der obige Ausdruck noch mit einem, im allgemeinen wenig von Eins verschiedenen, Caliberfactor C multiplicirt werden.

Die Physikalisch-Technische Reichsanstalt hat die Aufgabe, die Quecksilbernormale zum Zweck der gesetzlichen Festlegung der electrischen Widerstandseinheit für das Deutsche Reich herzustellen. Im Band II der Wissenschaftlichen Abhandlungen der Reichsanstalt ist bereits über die Herstellung von zwei Quecksilbernormalrohren (Nr. XI und XIV) aus Jenaer Glas 16^{III} berichtet worden. Obgleich die beiden Rohre innerhalb der möglichen Beobachtungsfehler übereinstimmten, hielt man es doch für rathsam, eine grössere Anzahl von Rohren der Definition zu Grunde zu legen und fügte daher noch drei weitere (Nr. 106, 114 und 131) hinzu.

Um etwaigen systematischen Fehlern zu begegnen, wurden bei zwei neuen Rohren die Querschnitte so verschieden gewählt, wie es aus praktischen Gründen zulässig erschien. Nr. 131 besitzt einen Querschnitt von ca. $^1/_2$ mm² bei 2 Ohm Widerstand, Nr. 106 ca. 1,3 mm² bei $^1/_2$ Ohm, während das dritte der neuen Rohre Nr. 114, ebenso wie die beiden alten bei $^3/_4$ mm² Querschnitt einen Widerstand von ca. 1 Ohm hat. Wie aus p. 482 hervorgeht, ist ein Einfluss des Querschnittes nicht erkennbar, da alle Rohre innerhalb der möglichen Beobachtungsfehler (auf wenige Hunderttausenstel) übereinstimmen.

Um für die Unveränderlichkeit der Einheit eine festere Unterlage zu gewinnen und um nicht in jedem Fall auf die Normalrohre selbst zurückgreifen zu müssen, war man von Anfang an darauf bedacht, ausser den Normalrohren eine grössere Anzahl zuverlässiger Copien aus Quecksilber oder Draht herzustellen.

Von grossem Vortheile war es, dass gerade zu Beginn dieser Messungen die Manganinwiderstände mit ihren kleinen Temperaturcoefficienten von durchschnittlich 2.10^{-5} eingeführt wurden, die, wie sich herausgestellt hat, auch eine vorzügliche Constanz besitzen. Hier genügt im allgemeinen eine jährliche Controle, um auf wenige Hundertausendstel sicher zu sein. Ausser diesen Manganinwiderständen, von denen hauptsächlich vier zu 1 Ohm öfter mit den Normalrohren verglichen wurden, war eine grössere Anzahl von Quecksilber-

copien hergestellt worden, die im Vacuum gefüllt und dann zugeschmolzen wurden. Sie wurden stets bei 0° gemessen.

Die Constanz der Quecksilbercopien ist im allgemeinen dieselbe, wie die der Manganinwiderstände, doch sind sie im Gebrauch unbequemer und man ist wegen des Temperaturcoefficienten von etwa ein Tausendstel leichter Fehlern bei der Messung ausgesetzt. Die Gesammtheit aller dieser Widerstände, einschliesslich der Normalrohre, bildet eine von zufälligen Aenderungen möglichst unabhängige Einheit und die relative Unveränderlichkeit derselben gestattet einen Rückschluss auf die Constanz der einzelnen Widerstände. Nach den bis jetzt vorliegenden Erfahrungen der Reichsanstalt, welche sich auf einen Zeitraum von über 5 Jahren erstrecken, ist es möglich, die Einheit des Widerstandes auf 1—2 Hunderttausendstel festzuhalten; dies wird im Folgenden näher nachgewiesen werden.

Die Messungen mit den alten Rohren Nr. XI und Nr. XIV wurden grösstentheils gemeinsam von Hrn. D. Kreichgauer und W. Jaeger angestellt.[1]) Die Calibrirung der drei neuen Rohre Nr. 106, 114, 131 führte Hr. R. Wachsmuth aus, die Längenmessung aller fünf Rohre die Herren Leman und Göpel. Die sonstigen Messungen, besonders die electrische Vergleichung der fünf Rohre, sind von den Verfassern durchgeführt worden. Diese Messungen, sowie die geometrische Auswerthung der drei neuen Rohre sollen im Band III der Wissenschaftlichen Abhandlungen der Reichsanstalt unter Beifügung des Beobachtungsmaterials veröffentlicht werden.

Im Folgenden werden die sämmtlichen oben erwähnten Untersuchungen auszugsweise mitgetheilt. Als Einheit wird das den früheren Messungen zu Grunde gelegte legale Ohm hier noch beibehalten.

A. Geometrische Auswerthung der Normalrohre.

Da der Definition der Einheit des electrischen Widerstandes die Temperatur 0° zu Grunde gelegt ist, so erschien es trotz mancher technischer Schwierigkeiten rathsam, die Längenmessung und Auswägung der Rohre, ebenso wie auch die electrische Vergleichung derselben bei 0° vorzunehmen;

1) W. Jaeger, Wissensch. Abhandl. d. Physik.-Techn. Reichsanstalt **2**. p. 379—500. 1895. Auszug: Zeitschr. f. Instrumentenk. **16**. p. 134. 1986.

man vermeidet dadurch alle sonst durch Reduction von einer höheren Temperatur auf 0° entstehenden Fehlerquellen, welche besonders bei der electrischen Vergleichung wegen des hohen Temperaturcoefficienten des Quecksilbers sehr bedeutend werden können (vgl. p. 471).

Die geometrische Auswerthung eines Rohres setzt sich somit zusammen: 1. aus der Calibrirung; 2. aus der Längenmessung bei 0°; 3. aus der Bestimmung der Quecksilbermasse, welche dasselbe bei 0° ausfüllt.

1. Calibrirung der Rohre.

Die zur Calibrirung erforderliche *Theilung* wurde auf den Rohren selbst angebracht, um eine spätere Controle des Calibers zu erleichtern und um die Stellen, an welchen die Rohre abgeschnitten wurden, scharf bestimmen zu können. Die Theilung wurde in der Reichsanstalt selbst unter Berücksichtigung der Schraubencorrectionen der benutzten Theilmaschine hergestellt. Nach der Abhandl. II p. 385 ff. [1]) näher beschriebenen Methode wurden die Fehler der Theilungen untersucht; obwohl dieselben im Maximum wenige Hundertstel Millimeter erreichten, berücksichtigte man sie bei der Calibrirung, da es in diesem Fall auf die absoluten Caliberfehler ankommt.

Die *Calibrirung* wird am zweckmässigsten nach den bewährten, bei den Thermometern gebräuchlichen Methoden ausgeführt, für welche auch die Berechnungsweise vollständig ausgebildet ist. Es wurden daher zunächst die Calibercorrectionen bestimmt, aus denen sich ohne weiteres die relativen Querschnitte ergeben.

Die Querschnitte des Rohres müssen an möglichst vielen Stellen ermittelt werden, sodass man zur Berechnung des Widerstandes keine Annahme mehr über den Verlauf der Querschnittscurve zu machen braucht. Das Endresultat muss das gleiche bleiben, ob man die kleinsten Intervalle als Kegel oder als Cylinder berechnet. Ist dies nicht der Fall, so sind möglicherweise beide Resultate falsch, und die Querschnitte müssen dann an noch mehreren Stellen bestimmt werden.

Der kleinste bei der Calibrirung verwandte Faden hatte

1) Mit Abhandl. II ist im Folgenden immer Bd. II der Wissensch. Abhandl. der Reichsanstalt gemeint.

eine Länge von ca. 2 cm; da sich jedoch bei dem Aneinandersetzen so kurzer Fäden die Beobachtungsfehler häufen und dadurch das Resultat gefälscht werden kann, so mussten noch die Correctionen der Hauptpunkte von 100 zu 100 mm festgelegt werden.

Zur Ausführung der Messungen wurden die Rohre, möglichst gerade getreckt, auf einer Metallschiene mit Klebwachs befestigt und auf dem Support der Theilmaschine parallel zur Schraube ausgerichtet.

Um die Länge der Quecksilberfäden zu bestimmen, dienten ein, bez. (bei langen Fäden) zwei Mikroskope, deren Fadenkreuze man auf die beiden, den Enden des Quecksilberfadens benachbarten Theilstriche, sowie auf Basis und Scheitel der Kuppe des Fadens einstellte. Die sicherste Einstellung ermöglicht die Basis der Kuppen, da sich dieselbe bei gut gereinigten Röhren scharf an der Rohrwandung abgrenzt. Daher wurde die Länge der Fäden von Basis zu Basis ermittelt und sodann eine Correction wegen der Kuppe zugefügt.

Bei den Fäden von 20 mm Länge macht sich der Einfluss der Quecksilberkuppe schon recht bemerklich. Die Kuppenhöhe betrug bei einem Durchmesser der Capillare von etwa 1 mm durchschnittlich ca. 0,25 mm, sodass das Volumen der Kuppen rund 1 Proc. der Fadenmasse ausmacht. Es wäre daher unzweckmässig gewesen, noch kürzere Fäden zu verwenden; auch zeigte es sich, dass eine Calibrirung von 20 zu 20 mm ausreichend genaue Resultate liefert. Die Kuppenhöhe wurde stets bestimmt, um den durch die Aenderung derselben bewirkten Fehlern Rechnung tragen zu können. Die Correction, welche wegen beider Kuppen an der Länge der von Basis zu Basis gemessenen Fäden anzubringen ist, berechnete man nach der angenäherten Formel

$$x = h\left(1 + \frac{1}{3}\frac{h^2}{\varrho^2}\right),$$

worin h die beobachtete Kuppenhöhe, ϱ den Durchmesser des Rohres bedeutet.

Bei dem am meisten kegelförmigen Rohre Nr. XI wurde die Calibrirung etwas eingehender durchgeführt, um festzustellen, in welcher Weise man verfahren muss, um die angestrebte Ge-

nauigkeit von etwa einem Hunderttausendstel zu erreichen. Man bestimmte deshalb die Correctionen der Hauptpunkte (von 100 zu 100 mm) mit fünf Fäden (von 100, 200, 300, 400, 500 mm) in bekannter Weise.[1]) Es stellte sich dabei heraus, dass auch bei diesem, am meisten von der Cylinderform abweichenden Rohr für die Hauptpunkte eine Calibrirung mit einem Faden von 100 mm und einem zweiten von der halben Länge des Rohres ausreicht. Die aus diesen beiden Fäden abgeleiteten Calibercorrectionen weichen von den durch Ausgleichung aller fünf Fäden gefundenen Correctionen im Maximum nur um einige $^1/_{100}$ mm ab; dadurch wird der Caliberfactor nur um ca. drei Millionstel geändert (Abhandl. II p. 396). Dagegen begeht man leicht Fehler von mehreren Hunderttausendsteln, wenn man nur die Calibrirung mit dem Faden von 20 mm allein benutzt und nicht noch die Hauptpunkte durch besondere Calibrirung bestimmt.[2]) Ebenso kann unter Umständen durch Vernachlässigung einer zweiten Annäherung bei der Berechnung der Correctionen ein beträchtlicher Fehler entstehen. Die Einflüsse dieser Factoren werden öfters unterschätzt.

Das Rohr Nr. XIV befand sich bei einer zweiten Messungsreihe nicht, wie gewöhnlich, in Luft, sondern in einer Flüssigkeit, deren Brechungscoefficient gleich demjenigen des Glases war (Gemisch von zwei Theilen Anilin und einem Theil Terpentinöl mit etwas Alkohol), um festzustellen, ob die

1) Vgl. z. B. Pernet, Jaeger, Gumlich, Wissensch. Abhandl. d. Reichsanstalt I. p. 48 ff. und Zeitschr. f. Instrumentenk. p. 2 f. 1895.

2) Bei Rohr XI (Caliberfactor = 1,00188) würde dieser Fehler ca. $^3/_{100000}$ betragen, bei Rohr XIV (C = 1,00034) ca. $^5/_{100000}$, bei Nr. 114 (C=1,00002) ca. $^1/_{100000}$. Im allgemeinen wird dieser Fehler um so kleiner, je kleiner der Caliberfactor ist, denn nach Abhandl. II p. 396 ist diese Differenz proportional der Grösse

$$\sum_1^n \delta \Delta,$$

wenn δ die Querschnittscorrection an einem Pnnkte des Rohres und Δ die Differenz bedeutet, welche man z. B. aus dem Faden von 20 mm allein und der Ausgleichung mit allen Fäden für den betreffenden Querschnitt findet. Der Caliberfactor ist aber für diesen Fall (gewisse Vereinfachungen vorausgesetzt)

$$C = 1 + \frac{1}{n} \sum_1^n \delta^2.$$

Unregelmässigkeiten der Glasoberfläche Brechungen hervorrufen, welche die Messungen beeinflussen könnten. Wie aber die gute Uebereinstimmung der beiden Reihen zeigte, bleiben die Abweichungen in den Grenzen der Beobachtungsfehler von wenigen hundertstel Millimetern.

Alle zur Calibrirung benutzten Fäden wurden nachträglich gewogen, um aus den durch die Calibrirung gefundenen mittleren Fadenlängen und den daraus abgeleiteten mittleren Querschnitten des *ganzen* Rohres eine Controle für die Richtigkeit der berechneten Correctionen zu erhalten. Die Abweichungen von den aus der Auswägung des *abgeschnittenen* Rohres bei 0° abgeleiteten Werthen (durchschnittlich $^1/_{10}$ Proc.) bleiben innerhalb der möglichen Beobachtungsfehler.

Um aus der Curve für die Calibercorrectionen die *Querschnittscurve* eines Rohres abzuleiten, muss man auf die Bedeutung der Correctionen zurückgehen. Füllt ein Quecksilberfaden das Rohr vom Punkt 0 bis zum Punkt m, so ist die Calibercorrection x_m diejenige Grössse, welche man unter Berücksichtigung des Zeichens zu der Ablesung m hinzufügen muss, um die Länge zu erhalten, welche der Faden in einem vollkommen cylindrischen Rohre von demselben mittleren Querschnitt haben würde. Bezeichnet man also die Calibercorrectionen zweier Punkte des Rohres m und n mit x_m und x_n, ferner den mittleren (relativen) Querschnitt zwischen diesen Punkten, bezogen auf den Querschnitt des ganzen Rohres als Einheit, mit s, so ist

$$s = \frac{(m + x_m) - (n + x_n)}{m - n} = 1 + \frac{x_m - x_n}{m - n}.$$

Geht man zu unendlich kleinen Strecken $(m - n)$ über, so ist also die Querschnittscurve, abzüglich der Grösse 1, die Differentialcurve der Correctionscurve für das Caliber. Für die Querschnittscurve (s) muss der Definition gemäss gelten, dass ihre Gesammtfläche oberhalb und unterhalb der Linie $s = 1$ gleich Null ist.

Die Curven der relativen Querschnitte sind für die fünf Rohre in den Figg. 1—5 graphisch aufgetragen. Die Stellen, an denen die Rohre abgeschnitten wurden, sind besonders bezeichnet (Schnitt).

Zur Berechnung des *Caliberfactors* wurden die kleinen bschnitte von je 20 mm als cylinderförmig betrachtet. Dass

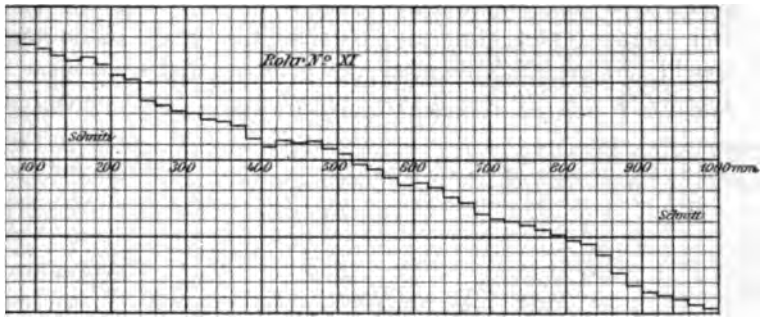


Fig. 1.

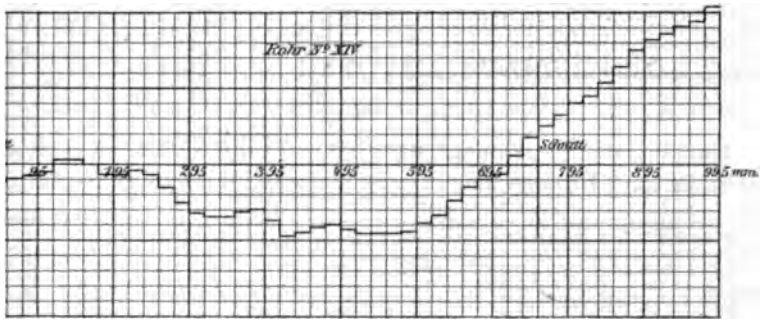


Fig. 2.

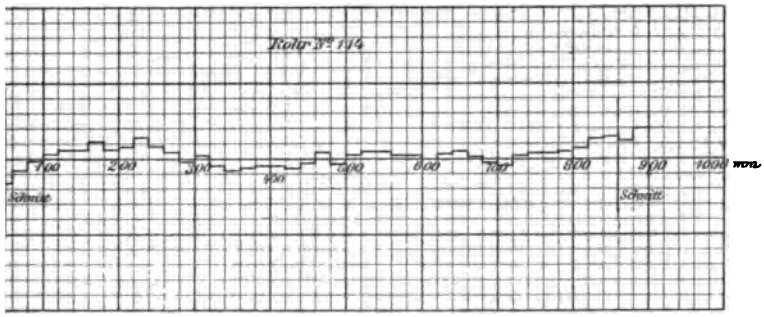


Fig. 3.

ese Annahme zulässig ist, wurde für das am meisten kegelrmige Rohr Nr. XI noch besonders nachgewiesen. Jedes

der Intervalle von 20 mm Länge wurde zu diesem Zweck nochmals rechnerisch in der Weise in vier gleiche Theile getheilt, dass die positiven und negativen Flächen gleich waren. Der hieraus unter derselben Annahme berechnete Caliberfactor weicht nur um ein Millionstel von dem anderen ab, sodass die Intervalle von 20 mm Länge unbedenklich als Cylinder be-

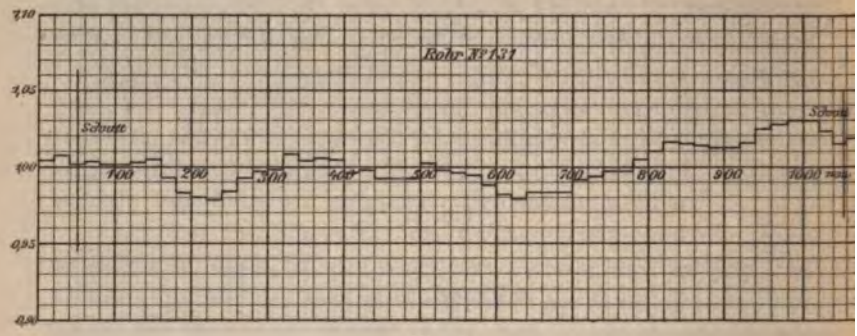


Fig. 4.

trachtet werden können; dadurch wird die Rechnung sehr vereinfacht. Besteht das abgeschnittene Rohrstück genau aus

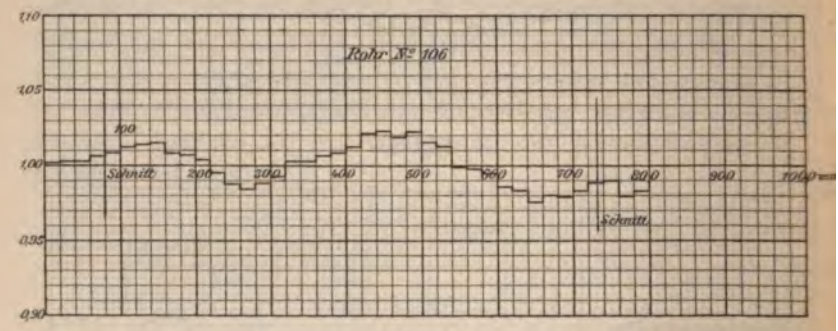


Fig. 5.

n Intervallen von 20 mm und bezeichnet s wie früher den relativen Querschnitt, so ist der Caliberfactor bekanntlich

$$C = \frac{1}{n^2} \sum_1^n s \sum_1^n \frac{1}{s}.$$ [1])

1) Setzt man $s = 1 + \delta$ und berücksichtigt nur Glieder zweiter Ordnung, so erhält man den Ausdruck p. 461 Anm. 2. Die Grössen δ gehen also nur quadratisch in den Caliberfactor ein.

Da die Schnittflächen jedoch im allgemeinen nicht genau mit einem bei der Calibrirung benutzten Strich zusammenfallen, so müssen diese kleinen Bruchtheile eines Intervalles bei der Berechnung des Caliberfactors mit berücksichtigt werden.

Es sei L die ganze, zwischen den Schnittstellen gemessene Länge des Rohres bei 0°; dieselbe bestehe aus n Intervallen von der Länge l, sowie aus den Längen αl und βl an beiden Enden des Rohres, wo α und β echte Brüche bedeuten. Dann ist der Caliberfactor nach Abhandl. II. p. 402

$$C = \frac{1}{(\alpha + n + \beta)^2} \left\{ \frac{\alpha}{s_\alpha} + \sum_1^n \frac{1}{s} + \frac{\beta}{s_\beta} \right\} \left\{ \alpha s_\alpha + \sum_1^n s + \beta s_\beta \right\},$$

worin s_α und s_β die relativen Querschnitte der kleinen Intervalle α und β bedeuten. Für $\alpha = \beta = 0$ geht diese Formel in die obenstehende über.

Die Caliberfactoren der fünf Rohre, welche zwischen den Werthen 1,000021 und 1,001878 liegen, sind in der Tabelle p. 470 zusammengestellt.

2. Messung der Länge bei 0°.

Die Längen der Rohre wurden in Abth. II der Reichsanstalt von den Herren Leman und Göpel nach einer Contactmethode auf einen Normalmaassstab zurückgeführt. Um die in der Nähe von 0,5° vorgenommenen Längenmessungen auf 0° zu reduciren, wurde der Ausdehnungscoefficient zwischen 0 und 30° bestimmt und übereinstimmend mit anderen Beobachtern = 0,000008 für 1° und 1 Meter gefunden.

Die *gerade gestreckten Rohre* befanden sich bei den Messungen bis auf etwa 1 mm an den Enden im Bade eines Wasserstromes von constanter Temperatur. Wegen den Einzelheiten muss auf die ausführlichen Mittheilungen verwiesen werden. Die Länge der Rohre liegt zwischen 655 und 1010 mm (p. 470).

3. Auswägung des Rohrinhaltes bei 0°.

Zur Bestimmung der die Rohre bei 0° füllenden Quecksilbermasse wurden dieselben im Vacuum mit Quecksilber gefüllt und dieses bei 0° abgegrenzt. Vor jeder Neufüllung mussten die Rohre sorgfältig gereinigt und getrocknet werden,

wobei man in folgender Weise verfuhr. Um alles Fett zu beseitigen, liess man Benzin und darauf absoluten Alkohol in langsamem Strom durch das Rohr gehen; hierauf wurde mit destillirtem Wasser nachgespült. Alkalien kamen etwaiger Glaslösung wegen nicht in Anwendung. Als letztes Reinigungsmittel benutzte man Uebermangansäure, nachdem vorher die Röhren noch mit Königswasser und darauf mit destillirtem Wasser ausgespült waren. Zum Schluss wurde längere Zeit destillirtes Wasser durch das Rohr geleitet und sodann mehrere Stunden lang ein trockener Luftstrom durchgesaugt. Das Wasser benetzte die Rohrwandung so gleichmässig, dass beim Durchleiten der Luft die Wasserhaut ohne Tropfenbildung allmählich verschwand. Aus der guten Uebereinstimmung der Füllungen beim Auswägen, wie bei der electrischen Vergleichung bis auf wenige Hunderttausendstel, kann man ersehen, dass diese Behandlungsweise der Rohre zweckentsprechend ist.

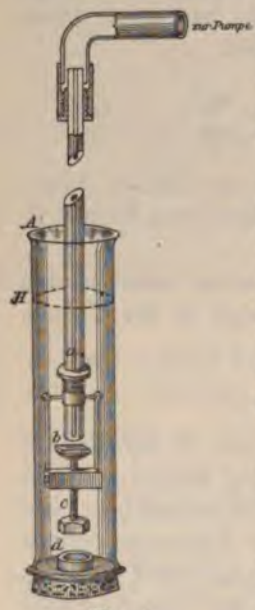


Fig. 6.

Zur Füllung im Vacuum und zum Abschliessen der Quecksilbermasse bei 0° wurde die folgende Methode benutzt:

Das untere Ende des senkrecht stehenden Rohres *a* (Fig. 6) kann durch eine ebene Glasplatte *b* verschlossen werden, welche an einem Kugelgelenk der Schraube *c* befestigt ist. Die Schraube besitzt einen sechseckigen Kopf, der in eine am Boden des Glascylinders *A* festgekittete Schraubenmutter *d* passt; man erreicht hierdurch, dass das Ende *a* des Rohres durch Drehen des Glascylinders auch unter Quecksilber geöffnet und verschlossen werden kann. Der *luftdichte* Verschluss wird durch gut getrocknetes Quecksilber bewirkt, das etwa bis zur Höhe *H* aufgegossen ist und gleichzeitig zur Füllung des Rohres dient. An dem oberen Ende des Normalrohres ist ein zur Quecksilberpumpe führendes, an einer Stelle zu einer Capillare ausgezogenes Glasrohr mittels eines stählernen Schraubstückes luftdicht befestigt. Gefettete Hähne und Kautschuk sind vermieden. Der eine Theil des Schraubstückes ist auf das Rohr

dauernd aufgekittet[1]); der andere Theil, in welchen das nach der Pumpe führende Rohr eingesiegelt ist, wird soweit hineingeschraubt, bis es an den vorstehenden Flansch anstösst. Zuletzt wird der noch bleibende feine Spalt vorsichtig, ohne das Rohr zu erwärmen, mit Klebwachs luftdicht verschlossen.

Nach dem Evacuiren liess man das Rohr eine Zeit lang mit der Pumpe in Verbindung und löste hierauf durch Drehen des Cylinders *A* die Schraube *c*, sodass das Quecksilber bis auf Barometerhöhe in das Rohr eintrat. Bei längeren Rohren liess man dann durch Neigen derselben nach dem Abschmelzen der Glasverbindung das Quecksilber bis über das obere Ende steigen und stellte hierauf den unteren Verschluss durch die Glasplatte wieder her. Alles anhängende Quecksilber wurde sodann sorgfältig beseitigt und das Rohr senkrecht in eine mit Alkohol gefüllte, durch einen Deckel verschliessbare Glasröhre gestellt, welche man in dem inneren Hohlraum eines doppelwandigen Kupfercylinders vollständig mit Eis umgab. Das Eis wurde auch noch über der Glaskappe angehäuft.

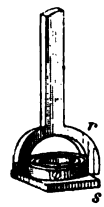


Fig. 7.

Fig. 8.

Nachdem diese ganze Vorrichtung mehrere Stunden gestanden hatte, entfernte man durch Aufdrücken einer cardanisch montirten Glasplatte *s* (Fig. 7) das überschüssige Quecksilber. Das jedesmal beobachtete Auftreten der Newton'schen Ringe zeigte an, dass die Entfernung der beiden Flächen nur noch von der Ordnung der Wellenlängen war; bei diesem Abstreichen gestattete der cardanische Ring die Durchsicht auf die capillare Oeffnung. In die Platte *s* war (Fig. 8) eine feine Rinne eingeätzt, welche bis zur Mitte der Platte reichte. Beim Fehlen dieser Rinne wird nämlich durch das Abstreichen des Quecksilbers infolge der capillaren Kräfte ein unter Umständen beträchtlicher Druck auf das Quecksilber ausgeübt. Es wird dann zuviel Quecksilber in das Rohr gepresst; für die Rohre Nr. XI und XIV wurde dieser Betrag durch besondere Versuche zu 0,15 mg, d. h. etwa 0,002 Proc. gefunden. Durch

1) Es wurde ein Kitt aus Bleiglätte und Glycerin benutzt, da Siegellack der Erwärmung des Rohres wegen ausgeschlossen war.

die Rinne dagegen tritt das Quecksilber stets unter einem relativ kleinen, immer gleichen Druck, von etwa $^1/_2$ Atm. in unserem Falle, aus.

Unter den gebräuchlichen Vorsichtsmaassregeln wurde sodann das Quecksilber in einem Wägegläschen gesammelt und in einem mit Chlorcalcium gefüllten Trockenapparat auf Zimmertemperatur gebracht. Erst wenn es sicher auf Lufttemperatur gekommen war, wurde die Wägung vorgenommen.

Nach jeder Wägung wurden die Gläschen wieder mit verdünnter Salpetersäure und destillirtem Wasser gereinigt und sorgfältig getrocknet.

Der Gewichtssatz aus platinirtem Kupfer, von 0,5 g abwärts aus Platin bez. Aluminium, war in den Jahren 1890/1891 und 1897 verglichen und an das Normalkilogramm angeschlossen worden. Der Anschluss wurde durch mehrere Gewichtsstücke von 1, 100 und 1000 g bewirkt, die theils in der Normalaichungscommission, theils in Breteuil bestimmt waren. Die zu verschiedenen Zeiten gefundenen Correctionen der Gewichtsstücke unterscheiden sich nur um einige Millionstel des Werthes, und zwar hat durchweg eine Zunahme des Gewichtes um diesen Betrag stattgefunden.

Zu den Wägungen benutzte man eine Stückrath'sche Waage, deren Empfindlichkeit etwa 0,18 mg pro Scth. betrug. Jede Wägung setzte sich zusammen aus mindestens drei Einzelwägungen, d. h. einer Doppelwägung, deren erste Beobachtung wegen des Ganges der Waage wiederholt ist. Die in der Zusammenstellung p. 470 mitgetheilten Wägungsresultate sind auf das Vacuum reducirt; jeder Einzelwerth für eine Neufüllung des Rohres ist aus der Differenz zwischen der Wägung eines mit dem betreffenden Quecksilber gefüllten Wägegläschens und der vorhergehenden Wägung des leeren Gläschens gewonnen. Um systematische Fehler zu vermeiden, wurde mit den Gläschen abgewechselt. Bei den Rohren Nr. XI und XIV wurden je zehn Wägungen angestellt, bei den drei neuen Rohren je fünf bis sechs. Die wahrscheinlichen Fehler einer Füllung liegen zwischen sechs und zehn Millionsteln, diejenigen des Resultates zwischen zwei und vier Millionsteln des Werthes.

4. Berechnung des electrischen Widerstandes der Rohre.

a) Widerstand der Rohre selbst.

Sieht man zunächst von dem Ausbreitungswiderstand an den Enden ab, so ist bei 0° der Widerstand W in *Siemenseinheiten* von einer Schlifffläche bis zur anderen

$$W = 10^{-6} C \frac{L^2 d_0}{G},$$

wenn C den Caliberfactor bedeutet, L die Länge des Rohres in Millimeter bei 0°, G die das Rohr bei 0° füllende Quecksilbermasse in Gramm und $d_0 = 13{,}5956$ die Dichte des Quecksilbers bei 0°.

Der Widerstand W_1 in *legalen Ohm* ist ferner

$$W_1 = \frac{W}{1{,}06},$$

und der Widerstand W_2 in *internationalen Ohm* nach p. 456

$$W_2 = \frac{14{,}4521}{(1063)^2} \cdot \frac{L^2}{G} = 12{,}78982 \times 10^{-6} \frac{L^2}{G}.^{1})$$

b) Ausbreitungswiderstand.

Der Ausbreitungswiderstand an den Enden des Rohres ist zu berechnen nach der Formel:

$$A = 10^{-3} \frac{a}{\pi} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) = 10^{-3} \frac{a}{\sqrt{\pi Q}} \left(\frac{1}{\sqrt{s_1}} + \frac{1}{\sqrt{s_2}} \right)^{2}),$$

worin Q den mittleren Querschnitt des ganzen Rohres, r_1, r_2 die Endradien, s_1, s_2 die relativen Endquerschnitte und a den Factor für den Ausbreitungswiderstand bezeichnet. Für a

---

1) Bei der Annahme $d_0 = 13{,}5956$ erhält man für die normale Quecksilbermasse 14,4521 g; diese Zahl ist in England und neuerdings auch in Deutschland an Stelle von 14,452 angenommen worden.

2) Häufig findet man für den Gesammtwiderstand des Normalrohres inclusive des Ausbreitungswiderstandes die Formel angegeben

$$W = \frac{L + a(r_1 + r_2)}{Q},$$

wo Q den mittleren Querschnitt des Rohres bedeutet. Dann ist also

$$A = \frac{a}{Q}(r_1 + r_2).$$

Diese Formel ist nur dann richtig, wenn der mittlere Querschnitt das Mittel aus den Endquerschnitten darstellt (wie z. B. bei dem kegel-

wurde der Werth 0,80 angenommen[1]), r_1 und r_2 bez. s_1 und s_2 sind der Querschnittscurve entnommen.

Zusammenstellung der Constanten für die fünf Rohre.

	Alte Rohre	
	Nr. XI	Nr. XIV
Länge bei 0°	808,367 mm	$757{,}771_5$ mm
Hg-Inhalt bei 0°	8,38690 g	7,38518 g
Querschnitt	0,763 mm²	0,717 mm²
Caliberfactor	1,001878	1,000341
Widerstand bei 0°	0,998377 int. Ohm	0,994782 int. Ohm
Ausbreitungswiderstand	$0{,}000976_5$ „ „	0,000989 „ „
Gesammtwiderstand bei 0°	$0{,}999353_5$ „ „	0,995771 „ „
	1,002183 leg. Ohm	0,998590 leg. Ohm

	Neue Rohre		
	Nr. 106	Nr. 114	Nr. 131
Länge bei 0°	654,954 mm	$810{,}947_5$ mm	1009,627 mm
Hg-Inhalt bei 0°	11,20122 g	8,43914 g	6,60451 g
Querschnitt	1,258 mm²	0,766 mm²	0,481 mm²
Caliberfactor	1,000169	1,000021	1,000168
Widerst. bei 0°	0,4898850 int. Ohm	0,996692 int. Ohm	1,974328 int. Ohm
Ausbreitungswiderst.	0,0007579 „ „	0,000972 „ „	0,001219 „ „
Gesammtwiderst. bei 0°	$0{,}490642_9$ „ „	0,997664 „ „	1,975547 „ „
	$0{,}492031_5$ leg. Ohm	1,000488 leg. Ohm	1,981139 leg. Ohm

In der vorhergehenden Tabelle sind alle Constanten für die geometrische Auswerthung der fünf Rohre und ihre Widerstände bei 0° zusammengestellt. Die für die geometrische

förmigen Rohre Nr. XI). Andernfalls entsteht durch Anwendung dieser Formel, an Stelle der oben angegebenen, leicht ein Fehler von mehreren Hunderttausendsteln, da die ganze Correction A ungefähr ein Tausendstel beträgt. Berechnet man z. B. die Ausbreitungswiderstände von Rohr Nr. XI und XIV nach dieser Formel, so erhält man für Rohr Nr. XI: $A = 0{,}001032$ statt 0,001038 S. E. und für Rohr Nr. XIV: $A = 0{,}001082$ S. E statt 0,001051, sodass für die Differenz beider Rohre ein Fehler von 3,5 Hunderttausendsteln entsteht.

1) Vgl. Dorn, Wissensch. Abhandl. d. Reichsanst. II. p. 263 und Beiheft zur Zeitschr. f. Instrumentenk. **13.** 1893.

Berechnung des Widerstandes erreichte Genauigkeit dürfte 1 –2 Hunderttausendstel betragen.

Bei den folgenden Messungen sind die Widerstände immer in *legalen Ohm* ausgedrückt, um die neueren Resultate mit den früheren besser vergleichbar zu machen.

B. Electrische Widerstandsmessungen.

1. Allgemeines.

Die Widerstandsbestimmungen wurden stets bei 0^0 ausgeführt, da die Widerstandsänderung des Quecksilbers von Zimmertemperatur auf 0^0 etwa 2 Proc. beträgt und da also der Temperaturcoefficient des Quecksilberwiderstandes auf ein Zweitausendstel seines Werthes bekannt sein muss, wenn nicht ein Hunderttausendstel Fehler entstehen soll.

Ferner muss man zur Erlangung der angegebenen Genauigkeit die Temperatur des Quecksilbers auf $^1/_{100}{}^0$ kennen, was bei der schlechten Wärmeleitung der Glasrohre nur in sehr constanten Bädern, also am besten in schmelzendem Eis, zu erreichen ist.

Wegen der Wärmezuleitung von aussen sind als Zuleitungen zu den auf 0^0 gehaltenen Quecksilberwiderständen dünne Drähte zu verwenden. Der Widerstand dieser Zuleitungen fällt durch die angewandte Methode des übergreifenden Nebenschlusses von Kohlrausch[1]) heraus, auch etwaige Thermokräfte werden dabei eliminirt.

Durch Veränderung des Ballastwiderstandes von 5 bis 1000 Ohm im Galvanometerkreise, sowie durch Controlversuche mittels einer von Helmholtz angegebenen Doppelbrücke[2]), bei der die Galvanometerkreise stromlos bleiben, wurde noch besonders nachgewiesen, dass die Methode des übergreifenden Nebenschlusses auch bei relativ geringem Widerstand im Galvanometerkreis für den vorliegenden Fall einwandsfrei ist. Sämmtliche Messungen lieferten auf einige Millionstel dasselbe Resultat.

Die Anordnung zeigt Fig. 9. Der von E kommende Strom durchläuft die beiden zu vergleichenden Widerstände W_1, W_2 hintereinander; die beiden Rollen des Differentialgalvanometers G

1) F. Kohlrausch, Wied. Ann. **20.** p. 76. 1883.
2) D. Kreichgauer u. W. Jaeger, Wied. Ann. **47.** p. 518. 1892.

sind in der aus der Figur ersichtlichen Weise mit den Enden der Widerstände verbunden. Das Galvanometer bleibt in Ruhe, wenn der Widerstand dieser beiden Rollen, sowie die Widerstände W_1 und W_2 gleich gross sind, vorausgesetzt, dass die Galvanometerfunction beider Rollen für die Nadel dieselbe ist. Durch Umlegen des Commutators K_1 werden W_1 und W_2 gegen die Galvanometerkreise vertauscht, und gleichzeitig wird die Stromrichtung in ihnen umgekehrt. Ein Umlegen von K_2 bewirkt eine Umkehrung des Hauptstromes. Der Nebenschluss N dient zum Abgleichen der beiden Widerstände W_1 und W_2; I und II sind Ballastwiderstände in den Galvanometerzweigen; der Nebenschluss S stellt die Gleichheit der Widerstände dieser beiden Zweige her.

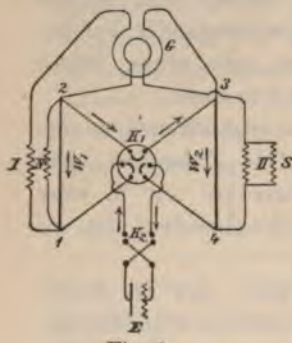


Fig. 9.

Das benutzte Thomson'sche Differentialgalvanometer von Elliot besitzt in jedem Zweig einen Widerstand von 2×3 Ohm und hat bei 2 m Scalenabstand und ca. 4 Sec. Schwingungsdauer eine Empfindlichkeit von etwas über 10^{-8} Amp. für 1 mm. Da der Einfluss der beiden Galvanometerzweige auf die Nadel nicht vollständig gleich war, so wurde der schwächere Zweig in bekannter Weise mit einer kleinen Zusatzspule versehen, welche mittels einer Mikrometerschraube in verschiedene Entfernungen von der Nadel gebracht werden konnte; die letzte Abgleichung der beiden Zweige bewirkte man vor jeder Messungsreihe durch eine geringe Drehung an einer Fussschraube des Galvanometers. Ebenso wurden für jede einzelne Messung die Widerstände der beiden Galvanometerzweige durch den Nebenschluss S ab geglichen. Diese Gleichheit der Galvanometerzweige ist hergestellt, wenn bei dem Umlegen des Commutators K_1 die Ausschläge des Galvanometers nach beiden Seiten gleich gross sind. Wenn dagegen die beiden Widerstände W_1 und W_2 gleich, die Galvanometerwiderstände aber ungleich sind, so geht beim Umlegen des Commutators K_1 der Ausschlag des Galvanometers nach derselben Seite gleich weit. Beobachtet man die zu allen Commutatorstellungen gehörenden Ausschläge

und combinirt sie in geeigneter Weise (vgl. Beispiel p. 474), so braucht die Abgleichung des Galvanometers nicht vollständig genau zu sein, da sich die Differenzen dann eliminiren.

Sämmtliche Messungen sind nach dieser Methode ausgeführt, die bei grosser Bequemlichkeit schnell genaue Ergebnisse liefert. Der Hauptstrom wurde bei den Vergleichungen der Widerstände von 1 und 2 Ohm zu 0,01—0,02 Amp., bei den Widerständen von $^1/_2$ Ohm zu 0,04 Amp. gewählt. Die Ballastwiderstände I und II in den Galvanometerleitungen waren 16 Ohm und in einigen Fällen auch 10 Ohm. Unter diesen Umständen entsprach einer Differenz der beiden zu vergleichenden Widerstände von einem Hunderttausendstel ihres Werthes ein Galvanometerausschlag von wenigstens 1 Scth.

Bei der Messung wurden die zu vergleichenden Widerstände durch Anlegen eines Nebenschlusses N an den grösseren annähernd gleich gemacht, und der sie genau abgleichende Werth dieses Nebenschlusses durch Interpolation gefunden.

2. Copirung und Vergleichung der Quecksilbernormale.

Um die fünf Quecksilbernormale zu vergleichen, wurden als Zwischenglieder Drahtwiderstände [1]) benutzt, in denen man auf diese Weise gleichzeitig gute Copien der Normalen gewann.

a) Vergleichung der Drahtwiderstände.

Dieselben sind aus Manganin von O. Wolff in Berlin in der von der Reichsanstalt angegebenen Form hergestellt. Auf jedem ihrer Kupferbügel ist eine Doppelklemme zur Stromzuführung und zum Anlegen des Nebenschlusses, sowie eine einfache Klemme zur Potentialabnahme angebracht. Zwischen den letzteren ist der Widerstand der Büchse zu rechnen, durch erstere werden die Thermokräfte vermieden, die bei Zuführung des Stromes durch Quecksilbernäpfe entstehen könnten.

Die Widerstände setzen sich zusammen aus vieren zu 1 Ohm: Nr. 148a, 149a, 150a, 151, aus zweien zu 2 Ohm: Nr. 223 und 471, und aus zweien zu $^1/_2$ Ohm: Nr. 455 und P, das letztere Stück ist ein für allemal durch Parallelschaltung zweier Einerbüchsen gebildet. Die Einer stammen aus dem

1) Vgl. p. 457.

Jahre 1892; sie sind seitdem häufig untereinander verglichen und auch schon früher an zwei der hier benutzten Quecksilberrohre angeschlossen. Sie sind absichtlich nicht genau auf ihren Sollwerth abgeglichen, weil man dadurch bei den Messungen unabhängiger von zufälligen Fehlern wird. Man erhält so verschiedene Werthe für die anzulegenden Nebenschlüsse und darf annehmen, dass die Beobachtungen innerhalb der auftretenden Fehler wirklich richtig sind.

Die genau bestimmten Temperaturcoefficienten der Büchsen liegen zwischen 5 und 20×10^{-6}. Die Büchsen standen in Petroleumbädern; alle Messungen an Drahtwiderständen sind auf 18° reducirt.

Die Vergleichungen, auch die der Normalrohre mit den Büchsen, sind sämmtlich nach dem durch das folgende Beispiel erläuterte Schema durchgeführt.

Vergleichung zweier Einerbüchsen.

16./VI. 1897. Nr. 149a—150a. $i = 0{,}02\,A$,
Temperatur des Petroleumbades = 21,2°,
„ „ Nebenschlusses = 21,3°.

Lage des Commutators K_2	Lage des Commutators K_1	Ausschlag für n = 80 000 Ohm (nominell)	Ausschlag für n = 50 000 Ohm (nominell)
A	1	+ 2,2	− 5,2
	2	− 3,0	+ 5,5
	Doppelausschlag	+ 5,2	− 10,7
B	1	− 3,2	+ 5,2
	2	+ 2,0	− 5,3
	Doppelausschlag	+ 5,2	− 10,5
	Mittel	+ 5,2	− 10,6

Der durch Subtraction des zweiten vom ersten Ausschlage gebildete Doppelausschlag [1]) ist von der noch bestehenden kleinen Ungleichheit der beiden Galvanometerzweige, die sich in dem Unterschied der beiden Ausschläge zeigt, frei.

Aus den Messungsergebnissen wurde der einfacheren

1) Für A ist zu bilden 1—2, für B 2—1.

Rechnung wegen die Differenz der Reciproken der Widerstände bestimmt. Bezeichnet man mit W_1 und W_2 die beiden zu vergleichenden Widerstände und mit N denjenigen Werth des Nebenschlusses, für den das Galvanometer in Ruhe bleibt, so ist

$$\frac{1}{W_1} - \frac{1}{W_2} = \frac{1}{N}.$$

Der Werth von $1/N$ lässt sich aus den Reciproken der beiden benutzteu Nebenschlüsse mit hinreichender Genauigkeit geradlinig interpoliren, wenn sich die Nebenschlüsse, wie es stets der Fall war, nur wenig voneinander unterscheiden (Abhandl. II p. 425). Im vorliegenden Falle dürfen bei dem grossen Betrage der Nebenschlüsse ihre nominellen Werthe ohne weiteres als richtig eingeführt werden, und man findet

$$\frac{1}{[150a]} - \frac{1}{[149a]} = 0{,}000090 \frac{1}{\text{Ohm}} \text{ bei } 21^0.$$

$$= 0{,}000060 \frac{1}{\text{Ohm}} \text{ bei } 18^0.$$

Nach diesem Verfahren sind die vier Einer in sämmtlichen Combinationen häufiger miteinander verglichen.

Zum Anschluss der Halben und der Zweier an die Einer dienten meist drei fest hintereinander verbundene Manganinwiderstände, zwei von $^1/_2$ und einer von 1 Ohm. Die Enden dieser Hülfswiderstände sind in Manganinstangen eingeführt, die als Stromzuleitungen dienen. Besondere angelöthete Abzweigungen dienen auch hier zur Abnahme des Potentials und zum Anlegen des Nebenschlusses.

Die beiden Einzelwiderstände von 2 Ohm, Nr. 223 und 471, sind auf verschiedene Weise an die Büchsen von 1 Ohm angeschlossen.[1])

Die beiden Einzelwiderstände von $^1/_2$ Ohm, Nr. 455 und P, sind bei jeder Messungsreihe unter sich und jeder einzeln mit den beiden Hülfswiderständen von $^1/_2$ Ohm verglichen, deren Summe jedesmal durch Anschluss an eine der Einerbüchsen bestimmt wurde.

---

1) Näheres siehe in der demnächst erscheinenden Veröffentlichung im III. Band der Wissensch. Abhandl. d. Reichsanstalt.

Man erhält so für jede der drei Widerstandsgruppen (von $^1/_2$, 1 und 2 Ohm) die Differenzen der Reciproken ihrer Werthe, woraus sich nach der Thiesen'schen Ausgleichungsmethode (Abhandl. II p. 426) die Differenzen vom Mittel der Reciproken berechnen lassen. Hieraus sind nach einer einfachen Umkehrungsformel die Differenzen der einzelnen Widerstände selbst von ihrem Mittel in jeder Gruppe abgeleitet.

Für die spätere Darstellung ist es von Wichtigkeit, die drei Widerstandsgruppen auf eine und dieselbe Einheit zu beziehen, mit Hülfe derer sich dann an der Hand der fünf Widerstandsrohre die Uebereinstimmung der berechneten Werthe der letzteren prüfen lässt. Für diese Einheit eignet sich am besten der Mittelwerth (M) der vier Einerbüchsen, der sich nach früheren Untersuchungen längere Zeit sehr constant gehalten hat. Die Differenz der Einerbüchsen gegen diese Einheit ist nach dem Vorstehenden schon bekannt. Die Differenzen der Zweier und Halben gegen das Doppelte bez. gegen die Hälfte dieser Einheit lassen sich leicht ableiten, da diese Widerstände bei jeder Messungsreihe zu den Einerbüchsen in Beziehung gebracht sind.

Die folgenden Tabellen enthalten eine Zusammenstellung der Widerstandswerthe der Drahtbüchsen in legalen Ohm, ausgedrückt durch diese Einheit M bei 18° der Wasserstoffscala. Die Bezeichnungen der Büchsen sind in eckige Klammern eingeschlossen; r_B stellt den relativen wahrscheinlichen Fehler der einzelnen Beobachtungen in Millionsteln dar.

Werthe der Drahtwiderstände, ausgedrückt durch M.

1. Widerstände von 1 Ohm.

	7./V. 1897	16./VI. 1897	Mittel
M—[148a]	−0,010434	−0,010432	−0,010433 log. Ohm
M—[149a]	+0,003164$_5$	+0,003157$_5$	+0,003161
M—[150a]	+0,003213$_5$	+0,003215$_5$	+0,003214$_5$
M—[151]	+0,004056	+0,004059	+0,004057$_5$
r_B	±2	±2	

2. Widerstände von 2 Ohm.

	12./V. 1897	4./VI. 1897	15./VI. 1897	Mittel
$2M$—[223]	+0,008114	+0,008027	+0,008049	+0,008063 leg. Ohm
$2M$—[471]	+0,008579	+0,008561	+0,008559	+0,008566
r_B	±2	±0,5	±1	

3. Widerstände von $^1/_2$ Ohm.

	5./V. 1897	19. u. 20./V. 1897	10. u. 11./VI. 1897	Mittel
$^1/_2M$—[455]	+0,0020525	+0,0020528	+0,0020498	+0,0020517 leg.Ohm
$^1/_2M$—[P]	—	+0,0014889	+0,0014873	+0,0014881
r_B	—	±2	±1	

b) Vergleichung der Quecksilbernormale mit den Drahtwiderständen.

Die Quecksilberrohre wurden mit kugelförmigen Endgefässen (Fig. 10) von etwa 3 cm Durchmesser versehen, die mit ihren kurzen Ansatzstücken *a* in die oben (p. 466, Fig. 6) beschriebenen (hier nicht abgebildeten) Schraubstücke gekittet und mittels dieser an den Rohrenden luftdicht befestigt wurden. Ein zweites Ansatzrohr *b* diente zur Verbindung mit der Luftpumpe oder zum Einfüllen des Quecksilbers; es konnte nach der Füllung durch ein aufgesiegeltes Hütchen *d* verschlossen werden. Der Strom wurde der capillaren Oeffnung des Rohres gegenüber durch einen etwa 1 mm dicken, eingeschmolzenen Platindraht *s* eingeleitet, die dünnen Platindrähte *g* führen zum Galvanometer und zum Nebenschluss.

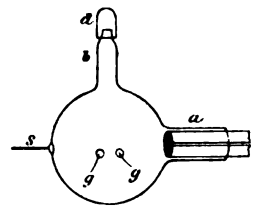


Fig. 10.

Zum Zweck der Füllung wurden die Rohre zunächst, wie bei den Auswägungen, gereinigt und sodann nach Ansetzung der ebenfalls gut gereinigten Endgefässe auf Messingschienen horizontal montirt. Die Füllung wurde wieder im Vacuum mit destillirtem und electrolytisch gereinigtem Quecksilber [1]) vorgenommen.

1) W. Jaeger, Wied. Ann. 48. p. 209. 1893 und Zeitschr. f. Instrumentenk. 12. p. 354. 1892.

Bei der Füllung war das Ansatzstück *b* des einen Endgefässes mit der Quecksilberluftpumpe verbunden, auf das des anderen war eine umgebogene Glasröhre aufgekittet, deren Ende zu einer feinen Spitze ausgezogen war und unter Quecksilber tauchte. Nach dem Auspumpen blieb das Rohr längere Zeit luftleer stehen, damit sich die Luft an den Wandungen loslösen konnte; sodann liess man das Quecksilber durch Abbrechen der Spitze langsam eintreten.

Nach der Füllung wurden die Rohre in ein folgendermaassen angeordnetes Petroleumbad von 0° gebracht (Fig. 11). Der mit Petroleum gefüllte Kupferkasten *k*, durch einen Deckel mit übergreifenden Kanten verschlossen, steht in der Mitte eines innen mit Kupfer bekleideten Holzkastens *h*, der bis oben hin mit fein gestossenem Eis gefüllt wird. Das Schmelz-

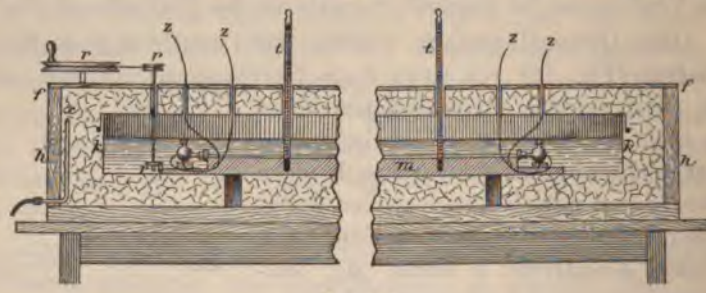


Fig. 11.

wasser fliesst bei *x* ab; durch eine Filzlage *f* wird das Eis nach aussen geschützt.

Zur Durchführung der Zuleitungen *z*, der Thermometer *t* und der Rührvorrichtung *r* sind in dem Deckel des Kastens Messingrohre eingelöthet, welche bis zu der Filzlage reichen und zur Isolation innen mit Glasröhren versehen sind. Die mit Seide umsponnenen Zuleitungsdrähte wurden noch mit Schellacklösung bestrichen; die oberen Oeffnungen der Messingrohre verschloss man durch Watte, welche mit Petroleum getränkt war; vor jeder Messung prüfte man die Isolation.

Die in $^1/_{10}{}^0$ getheilten Einschlussthermometer wurden mikrometrisch abgelesen und ihre Nullpunkte öfters bestimmt. Die Temperatur des Petroleumbades war bei den meisten Messungen nur einige $^1/_{1000}{}^0$ über Null, und konnte durch

Nachfüllen von Eis beliebig lange auf ungefähr $^1/_{1000}{}^0$ constant gehalten werden.

Bei den Widerstandsmessungen der Rohre addirt sich zum Widerstand der Quecksilbersäule im Rohre der Ausbreitungswiderstand in beiden Endgefässen. Sein Betrag lässt sich nicht mit der gewünschten Genauigkeit(auf ein Hunderttausendstel des Rohrwiderstandes) berechnen, da der Ausbreitungswiderstand in begrenzten Gefässen stets einen individuellen Werth hat und sich von dem theoretisch abgeleiteten Werth für die Ausbreitung ins Unendliche unterscheidet. Doch darf man nicht vergessen, dass auch bei der Auswerthung der Siemens-Einheit in absolutem Maasse stets derartige Endgefässe verwendet wurden, sodass sich dieser Fehler bei der Reproduction des Ohm zum Theil wenigstens wieder weghebt.

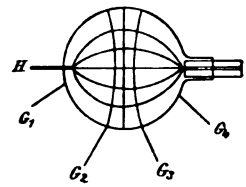


Fig. 12.

Um die hieraus entspringende Unsicherheit möglichst zu beseitigen, wurden die geometrischen Verhältnisse für die Ausbreitung des Stromes genau definirt. Daher wurde einmal beim Ansetzen der Endgefässe darauf geachtet, dass die Endfläche des Rohres in die Kugelfläche des Endgefässes fiel, und zum anderen wurde das Potential in der Mitte zwischen der Endfläche des Rohres und der Stromzuführung abgenommen. An besonders hierzu hergerichteten Endgefässen (Fig. 12) von ebenfalls 3 cm Durchmesser, mit vier Potentialdrähten G_1, G_2, G_3, G_4, ist experimentell festgestellt, wie weit der Widerstand des Rohres für diese specielle Form der Endgefässe von der Lage der Ableitungen zum Galvanometer abhängig ist. Er fiel im vorliegenden Falle um etwa $^1/_{10000}$ Ohm anders aus, je nachdem man das Potential in der Nähe der Endflächen bei G_4 oder in der Nähe der Stromzuleitungen bei G_1 abnimmt. Ob man zwischen den Punkten G_2 oder G_3 misst, von denen jeder um 3 mm von der Mitte entfernt liegt, beeinflusste das Ergebniss nur um $^1/_{100000}$—$^2/_{100000}$ Ohm.

Der gleichmässigen Anordnung der Endgefässe und besonders der Füllung der Rohre im Vacuum ist es zu verdanken, dass die verschiedenen Füllungen desselben Rohres, wie die weiter unten mitgetheilten Zahlen zeigen, bis auf wenige $^1/_{100000}$ Ohm

übereinstimmen. Auch wenn die Rohre längere Zeit mit Quecksilber gefüllt stehen blieben, änderte sich ihr Widerstand nicht. Füllte man die Rohre ohne Anwendung des Vacuums, so war ihr Widerstand häufig um mehrere $^1/_{10000}$ Ohm grösser als der normale und nahm bei längerem Stehen des Quecksilbers im Rohre allmählich ab.

In betreff der Stromwärme wurde besonders festgestellt, dass bei Anwendung eines bis zum stationären Zustand geschlossenen Stromes von 0,15 Amp. das Quecksilber eines 1 Ohmrohres eine Temperaturerhöhung von 0,03° erfuhr, also durch Ströme, wie sie nach p. 473 bei den Messungen angewandt sind, nicht merklich erwärmt wurde.

Mit den Drahtwiderständen wurden die Quecksilberrohre in derselben Weise verglichen, wie diese unter sich. Die Rohre haben bis auf Nr. XI einen kleineren Widerstand als die entsprechenden Büchsen. Der Nebenschluss war also meistens an die Büchsen anzulegen, und zwar mittels dicker Zuleitungen, deren Widerstand (0,017 Ohm) nur bei kleineren Nebenschlüssen berücksichtigt zu werden brauchte. Bei Rohr XI wurde der Nebenschluss an die in den Endgefässen vorgesehenen Platindrähte gelegt, deren Widerstand sammt den übrigen Zuleitungen 0,2 Ohm betrug und in diesem Falle stets berücksichtigt ist.

Bei den Vergleichungen von Rohr Nr. 106 waren besonders kleine Nebenschlüsse an die Drahtwiderstände anzulegen, deren Grösse sammt den zugehörigen Zuleitungen daher sehr sorgfältig bestimmt werden musste. Zur Controle wurden verschiedene Nebenschlüsse angewandt, die innerhalb der Beobachtungsfehler von einigen Millionsteln dasselbe Resultat ergaben. (Näheres vgl. Bd. III der Wissensch. Abhandl.)

Die folgenden Tabellen enthalten die Ergebnisse der Messungen. Die mitgetheilten Differenzen sind für die Drahtwiderstände auf 18° der Wasserstoffscala und für die Quecksilberwiderstände auf 0° reducirt. Letztere Correction betrug bei der gewählten Anordnung nur wenige Millionstel. Jede Columne der Tabelle entspricht einer neuen Füllung des betreffenden Rohres.

Differenzen der Normalrohre und Drahtwiderstände.

1. Rohr Nr. XI.

	28./V. 1897	3./VI. 1897	16./VI. 1897	Mittel
[148a]−[XI]	+0,012817	+0,012831	+0,012802	+0,012817 leg. Ohm
[149a]−[XI]	−0,000778	−0,000763	−0,000788	−0,000776
[150a]−[XI]	−0,000834	−0,000817	−0,000844	−0,000832
[151]−[XI]	−0,001673	−0,001662	−0,001688	−0,001674

2. Rohr Nr. XIV.

	27./V. 1897	29./V. 1897	5./VI. 1897	11./VI. 1897	Mittel
a]−[XIV]	+0,016442	+0,016452	+0,016428	+0,016445	+0,016442 leg. Ohm
a]−[XIV]	+0,002843	+0,002860	+0,002840	+0,002844	+0,002847
a]−[XIV]	+0,002790	+0,002810	+0,002779	+0,002787	+0,002792
]−[XIV]	+0,001945	+0,001969	+0,001941	+0,001951	$+0,001951_5$

3. Rohr Nr. 114.

	6./V. 1897	8./V. 1897	15./VI. 1897	Mittel
[148a]−[114]	+0,014513	+0,014519	+0,014498	+0,014510 leg. Ohm
[149a]−[114]	+0,000913	+0,000914	+0,000903	+0,000910
[150a]−[114]	+0,000861	+0,000865	+0,000844	+0,000857
[151]−[114]	+0,000021	+0,000025	+0,000003	+0,000016

4. Rohr Nr. 131.

	12. u. 13./V. 1897	19. u. 21./V. 1897	4./VI. 1897	12. u. 14./VI. 1897	Mittel
]−[131]	+0,019959	+0,019985	+0,020014	+0,019953	+0,019978 leg. Ohm
]−[131]	+0,019476	+0,019497	+0,019479	+0,019444	+0,019474

5. Rohr Nr. 106.

	10. u. 11./V. 1897	17. u. 18./V. 1897	10./VI. 1897	Mittel
[455]−[106]	+0,0082032	+0,0082156	+0,0082154	+0,0082114 leg. Ohm
[*P*]−[106]	+0,0087628	+0,0087722	+0,0087796	+0,0087715

Führt man jetzt statt der einzelnen Büchsen nach den Tabellen auf p. 476 u. 477 das Mittel M aus den vier Einerbüchsen ein, so erhält man:

	M–[XI]	M–[XIV]	M–[114]
aus [148a]	0,002384	0,006009	0,004077 leg. Ohm
„ [149a]	0,002385	0,006008	0,004071
„ [150a]	$0{,}002382_5$	$0{,}006006_5$	$0{,}004071_5$
„ [151a]	$0{,}002383_5$	0,906009	$0{,}004073_5$
Mittel	0,002384	0,006008	0,004073

	2 M–[131]
aus [223]	0,028041 leg. Ohm
„ [471]	0,028040
Mittel	$0{,}028040_5$

	$^1/_2$ M–[106]
aus [455]	$0{,}010263_1$ leg. Ohm
„ [P]	$0{,}010259_6$
Mittel	$0{,}010261_3$

Durch Einsetzung der geometrisch berechneten Werthe der fünf Normalrohre nach p. 470 ergeben sich folgende Werthe:

		leg. Ohm	Δ
Aus den alten Rohren	Nr. XI	$M = 1{,}004567$	-13
	„ XIV	$M = 1{,}004598$	$+18$
Aus den neuen Rohren	„ 104	$M = 1{,}004561$	-19
	„ 106	$M = 1{,}004585_5$	$+5_5$
	„ 131	$M = 1{,}004590$	$+10$

Das Gesammtergebniss ist also:

Aus sämmtlichen Rohren $M_s = 1{,}004580$ leg. Ohm
„ den alten Rohren allein $M_a = 1{,}004582_5$ „
„ den neuen „ „ $M_n = 1{,}004579$ „

Der mittlere Fehler der Einzelwerthe für M beträgt $\pm 16 \times 10^{-6}$, der des Gesammtmittels ist $\pm 7 \times 10^{-6}$.

Aus der Uebereinstimmung der drei neuen Normalrohre mit den beiden alten geht hervor, dass keine systematischen Abweichungen für die Rohre von verschiedenem Querschnitt bestehen. Das Mittel M_s aus sämmtlichen fünf Rohren stimmt mit dem Mittel M_a der beiden alten auf zwei Millionstel überein; die Abweichung der einzelnen Rohre vom Mittel beträgt höchstens zwei Hunderttausendstel.

Durch Einführung des Werthes M_s aus sämmtlichen Rohren in den Tabellen auf p. 476 u. 477 erhält man folgende Werthe für die Drahtcopien:

Werthe der Drahtwiderstände bei 18° der Wasserstoffscala in legalen Ohm:

[148a] = 1,015013	[223] = 2,001097
[149a] = 1,001419	[471] = 2,000594
[150a] = $1{,}001365_6$	[455] = 0,5002383
[151] = $1{,}000522_5$	[*P*] = 0,5008019

Schluss.

1. Aeltere Vergleichungen der Normalrohre mit den Manganinwiderständen.

Bei den in früheren Jahren angestellten Vergleichungen der Normalrohre mit den Manganinwiderständen waren nur die beiden Rohre Nr. XI und Nr. XIV (von 1 Ohm) vorhanden. Die Resultate dieser Vergleichungen sind für die Reciproken der Widerstände Abhandl. II p. 434—436 zusammengestellt. Nach dem Obigen ist das Mittel M_a aus den Rohren Nr. XI und Nr. XIV um 2_5 Millionstel höher, als das Mittel aus allen fünf Rohren (M_s); die früher für die Manganinwiderstände angegebenen Zahlen sind also um diesen Betrag zu verringern, um mit den Werthen von 1897 vergleichbar zu sein. Andererseits beziehen sich die früheren Angaben auf die Scala des Jenaer Thermometerglases 16^{III}, während den Zahlen von 1897 die um rund $^1/_{10}{}^0$ tiefer liegende Wasserstoffscala zu Grunde liegt. Dementsprechend sind die früheren Zahlen um ein bis zwei Millionstel zu erhöhen. Die Summe dieser Correctionen ist in millionstel Ohm für:

Nr. 148a = − 0,5; 149a = − 1; 150a = − 2; 151 = − 0,5.

Unter Berücksichtigung dieser kleinen Aenderungen ergiebt sich folgende Zusammenstellung für die Werthe der Manganinwiderstände zu verschiedenen Zeiten, wenn nur die Vergleichung mit den Normalrohren zu Grunde gelegt wird. Die Messungen vom November 1894 und Februar 1895 in Abhandl. II p. 436 sind dabei zu einem Mittelwerth (Januar 1895) vereinigt.

Manganinwiderstände bei 18° der Wasserstoffscala in leg. Ohm (bezogen auf M_s) zu verschiedenen Zeiten.

	Nr. 148a	Nr. 149a	Nr. 150a	Nr. 151	Mittel
März 1892				1,000500	(1,004561?)
Jan. 1895	1,015010	$1{,}001399_5$	1,001369	1,000508	1,004572
Juni 1897	1,015013	1,001419	$1{,}001365_5$	$1{,}000522_5$	1,004580

Wie aus dieser Tabelle hervorgeht, ist die Constanz der Manganinwiderstände eine vorzügliche, da nur Aenderungen in den Hunderttausendsteln eintreten; dieselbe gute Constanz zeigen die durch alljährliche Vergleichung an die Normalen der Abth. I angeschlossenen Drahtwiderstände von Abth. II (Abhandl. II p. 450 und 451). Bei dem in der früheren Veröffentlichung für die Büchse Nr. 151 im März 1892 angegebenen Werth 1,000480 sind die Vergleichungen der Quecksilbercopien (vgl. unten) mit berücksichtigt, doch beträgt die Differenz beider Werthe nur zwei Hunderttausendstel. Die Constanz der Büchsen Nr. 148a und 150a lässt sich auch nach der Tabelle Abhandl. II p. 450 bis zum Herbst 1892 und die Büchse 149a bis zum Sommer 1893 zurückverfolgen. Auch bei diesen Büchsen zeigen sich nur Aenderungen von wenigen Hunderttausendsteln für den ganzen Zeitraum.[1])

2. Quecksilbercopien.

Auf die Construction und Herstellung der Quecksilbercopien braucht hier nicht näher eingegangen zu werden, da dieselben bereits in diesen Annalen bei Gelegenheit der Bestimmung des Temperaturcoefficenten des Quecksilbers ausreichend beschrieben sind.[2]) Es sei hier nur nachgetragen, dass dieselben theils **U**- theils **W**-förmig gebogen sind, dass ihre Gesammtlänge bei ca. 1 Ohm Widerstand zwischen 290 und 1260 mm, die sie füllende Quecksilbermasse zwischen 1 g und 20 g variirt. Wie bereits erwähnt, sind dieselben im Vacuum gefüllt und zugeschmolzen, und wurden stets bei 0° gemessen. Im ganzen sind jetzt 12 Quecksilbercopien zu 1 Ohm vorhanden, welche auch öfters mit den Drahtwiderständen verglichen wurden. (Vgl. die bis März 1894 gehende Zusammenstellung dieser Messungen Abhandl. II p. 449.) Bezieht man alle Messungen auf den Manganinwiderstand Nr. 151, so hat die Differenz Nr. 151 minus dem Mittel der Quecksilbercopien vom August 1892 bis März 1894 um 30 Millionstel, von da bis Januar 1896 um 20 Millionstel und von da bis

1) Eine ausführlichere Zusammenstellung aller bis jetzt mit den Draht- und Quecksilbercopien angestellten Messungen soll an anderer Stelle erfolgen.

2) D. Kreichgauer u. W. Jaeger, Wied. Ann. **47**. p. 513. 1892.

Januar 1897 um vier Millionstel zugenommen. Vereinigt man diese Zahlen mit der aus der obigen Tabelle folgenden Zunahme der Büchse Nr. 151 zu verschiedenen Zeiten, so ergiebt sich für das Mittel der Quecksilbercopien eine Abnahme von ca. drei Hunderttausendsteln in $4^1/_2$ Jahren. Die Aenderungen bleiben also auch hier in denselben Grenzen, wie bei den Drahtwiderständen.

Seit dem 1. Januar 1898 sind die Normalwiderstände der Abth. II, welche zur Aichung der eingesandten Widerstände dienen, auf die oben beschriebene Einheit bezogen, während allen bis dahin ausgeführten Aichungen eine um ca. 12 Hunderttausendstel grössere Einheit zu Grunde lag. Diese aus einer vorläufigen Berechnung vor dem Jahre 1894 stammende Einheit sollte bis zum Abschluss der hier mitgetheilten Untersuchungen beibehalten werden. Die Normale der Abth. II werden durch alljährliche Vergleichung mit der Widerstandseinheit der Abth. I controlirt, sodass ihre Werthe stets auf einige Hunderttausendstel sicher gestellt sind.

Charlottenburg, December 1897.

(Eingegangen am 13. Januar 1898.)

3. *Ueber die an verdünnten Lösungen ausgeführten Gefrierpunktsbestimmungen und ihre Beziehungen zu den Theorien der Lösungen; von Rich. Abegg.*

1. Es scheint, dass nach einer grossen Zahl vergeblicher Versuche, die kleinen Gefrierpunktserniedrigungen sehr verdünnter Lösungen einwandsfrei zu messen, nach Aufdeckung der verschiedenen Fehlerquellen (12)[1]) in neuester Zeit dies Problem soweit gelöst ist, dass man die von verschiedenen Seiten erbrachten neuesten Bestimmungen als innerhalb ihrer Fehlergrenzen sichergestellt ansehen darf. Dies ist nicht sowohl deshalb der Fall, weil diese Beobachtungen untereinander übereinstimmen und mit der van't Hoff'schen Theorie der Lösungen im Einklang stehen, sondern weil die neueren Beobachtungsmethoden die Fehlerquellen vermieden haben, welche den früheren anhafteten.

Da von den Arbeiten und Discussionen auf diesem Gebiete nur weniges, (7) bis (10), sich auf dem Schauplatze der Annalen abgespielt hat, so scheint mir wegen des theoretischen Interesses der Sache eine kritische Darlegung der vorhandenen Ergebnisse an diesem Orte nicht überflüssig, zumal Hr. Dieterici[2]) bei der Discussion seiner weiter unten zu besprechenden Dampfdruckmessungen die Zuverlässigkeit einiger Gefrierpunktsbestimmungen erheblich überschätzt zu haben scheint.

2. Bei wässerigen Lösungen — nur solche sind bisher bei grösseren Verdünnungen untersucht — stellt sich bekanntlich die Gefriertemperatur, d. h. die Temperatur des Gleichgewichtes zwischen Lösung und Eis, dadurch her, dass mit der Lösung Eis in Berührung ist. Dieses ist vermöge seiner Schmelzwärme, deren Freiwerden beim Frieren eine Wärmeentziehung, deren Bindung beim Schmelzen eine Wärmezufuhr compensirt, ein um so wirksamerer Temperaturregulator, als diese Schmelzwärme besonders gross ist, und somit selbst kleine Mengen Eis im Stande sind, die Ueber- und Unterschreitung des Gefrierpunktes wirksam zu verhindern.

1) Die eingeklammerten Zahlen beziehen sich auf die Literaturübersicht auf p. 505.

2) Dieterici, Wied. Ann. **62.** p. 616. 1897.

Die hierdurch bedingte grosse Constanz der Gefriertemperatur hat es einerseits ermöglicht, die Messungen bis zu einem Grade der Genauigkeit auszubilden, der für andere als Gefriertemperaturen ausgeschlossen sein dürfte, andererseits aber hat gerade diese Sicherheit der Thermometereinstellung dazu verleitet, Fehlerquellen zu übersehen oder zu unterschätzen, die ohne das temperaturregulirende Eis der Beobachtung sicherlich nicht entgangen sein würden. Diese Fehlerquellen, die theoretisch und experimentell von Nernst und mir (12) dargelegt worden sind, bestehen kurz im Folgenden:

3. Das die gefrierende Lösung umgebende Kältebad beeinflusst durch Abkühlung, wenn seine Temperatur unter dem Gefrierpunkte der Lösung, anderenfalls durch Erwärmung die Temperatur der gefrierenden Lösung;

die durch das nothwendige Rühren entwickelte Wärme strebt die Temperatur in der gefrierenden Lösung zu steigern;

diese beiden sich superponirenden Wirkungen können in einem Specialfalle sich compensiren, nämlich wenn die Wärmeentziehung durch das Kältebad der Wärmezufuhr durch Rühren gleich ist; dies ist experimentell realisirbar. Bei Ungleichheit ist der Einfluss beider Wirkungen, die, um eine Aenderung der Temperatur der gefrierenden Lösung herbeizuführen, mit der temperaturconservirenden Wirkung des Eises (beim Schmelzen oder Erstarren) concurriren müssen, abhängig von der Geschwindigkeit, mit der Eis und Lösung ihrem Gleichgewichte zustreben. Je langsamer dies Gleichgewicht sich herstellt, um so stärker können offenbar die beiden erwähnten temperaturändernden Einflüsse sich geltend machen, und umgekehrt.

In jedem Falle ist das Resultat die Herstellung einer stationären *„scheinbaren Gefriertemperatur"*, *verschieden* um einen gewissen Betrag von der *wahren Gefriertemperatur*, die dem durch keine äusseren Einflüsse gestörten Gleichgewicht zwischen Lösung und Eis entspricht.[1])

Die rechnerische Behandlung (12) ergab für die *scheinbare* Gefriertemperatur t'

1) Deshalb sind z. B. die constanten Temperatureinstellungen, die Hr. Meyerhoffer (Zeitschr. f. physik. Chem. **22.** p. 623. 1897) erhält, nichts weniger als maassgebend für die Richtigkeit der daraus abzuleitenden *wahren* Depressionen.

$$t' = T_0 - \frac{k}{K}(t' - t_0),$$

wenn T_0 die *wahre* Gefriertemperatur bezeichnet, t_0 die *„Convergenztemperatur“*, d. h. diejenige, der die Lösung ohne Eis, also nur vermöge der Einflüsse von Kältebad und Rühren zustreben würde, k die Geschwindigkeitsconstante des Temperaturausgleiches zwischen Kältebad und Lösung (also abhängig u. a. von der Form des Gefriergefässes und der Wärmecapacität der Lösung) und K die Constante der Geschwindigkeit, mit der sich Eis und Lösung ins Gleichgewicht setzen.

4. Es hat sich gezeigt, dass die hiernach an den Gefrierpunktserniedrigungen anzubringenden Correctionen, die nur verschwinden, wenn die Convergenztemperatur t_0 mit der Gefriertemperatur t' zusammenfällt, oder wenn K sehr gross gegen k ist, unter besonders ungünstigen Verhältnissen die Grösse von etwa 0,01° erreichen können, wenn nämlich die Convergenztemperatur (infolge zu starker Kältemischung: Jones (4) (5) (6)) sehr weit von der Gefriertemperatur abliegt und ausserdem K sehr klein ist, was anscheinend bei organischen Stoffen, vielleicht wegen geringer Diffusionsgeschwindigkeit, — näheres ist noch unbekannt — der Fall ist (12).

Da Hr. Jones auf diese nothwendigen und für verdünnte Lösungen, also kleine Gefrierpunktsdepressionen, sehr wesentlichen Correctionen gar keine Rücksicht genommen hat, so sind seine Zahlen als mit uncontrolirbaren Fehlern, infolge seiner variirenden zufälligen Versuchsbedingungen, behaftet anzusehen und werden auch von den neueren Autoren deshalb mit Recht nicht mehr in Betracht gezogen. Wenn trotzdem seine namentlich an Electrolyten erhaltenen Zahlen öfters in Uebereinstimmung mit nach genaueren Methoden gewonnenen Beobachtungen sich befinden, so ist das den zufällig günstigen Versuchsbedingungen zuzuschreiben, die gerade bei der Untersuchung vorgelegen haben, jedenfalls bietet die Methode von Hrn. Jones und seine Handhabung derselben keinerlei Garantien, ob und inwieweit seine Zahlen die *wahren* Gefrierpunktserniedrigungen darstellen.

5. Besser, wenn auch bei weitem nicht einwandsfrei ist die Methode von Hrn. Loomis (7). Während Hr. Jones eine Kältemischung von „Eis und Kochsalz“ verwendet, deren

Temperatur im Verlaufe einer Versuchsreihe in ganz unberechenbarem Umfange von ca. — 20° aufwärts sich ändern konnte, sind die Versuchsbedingungen von Hrn. Loomis wenigstens mit sehr grosser Sorgfalt constant erhalten worden. Er erkannte den grossen Einfluss des Kältebades, welches deshalb stets um 0,3° unter dem Gefrierpunkte der zu beobachtenden Flüssigkeit erhalten wurde, dagegen hat er offenbar übersehen, die durch das Rühren entwickelte Wärme in Betracht zu ziehen, welche jedenfalls die Convergenztemperatur bei seinen Versuchen wesentlich über die des Kältebades und sogar über die (um ca. 0,3° höhere) Gefriertemperatur der Lösung gesteigert hat, sodass seine Depressionen zu klein sich ergaben. Dass eine solche Steigerung der Convergenztemperatur durch Rühren erfolgt, zeigen z. B. meine eigenen Beobachtungen (19), wo durch ziemlich sanfte Rührbewegung die Convergenztemperatur um 0,3—0,4° über die des Kältebades erhöht wurde, ein Betrag, der bei eventuellem stärkeren Rühren beträchtlich grösser ausfallen kann. Da nun Hr. Loomis unter „lebhaftem Umrühren" die stationäre Einstellung des Thermometers herbeiführt, und dann das Rühren, aber auch das Klopfen am Thermometer unterbricht, wodurch letzteres wegen seiner Trägheit kleinen Temperaturänderungen nicht mehr folgen kann, so ist mit grosser Sicherheit anzunehmen, dass seine Convergenztemperaturen erheblich über den Gefrierpunkten gelegen haben, und diese Annahme wird noch beträchtlich gestützt dadurch, dass die Abweichungen der Loomis'schen Zahlen von den nach der van't Hoff'schen Theorie zu erwartenden durchweg in die hiernach vorauszusehende Richtung zu geringer Depressionen fallen, womit natürlich nicht gesagt sein soll, dass man die Richtigkeit oder Fehlerhaftigkeit experimenteller Messungen durch die Brille einer Theorie beurtheilen solle.

6. In einer neueren Abhandlung (11) unterwirft Hr. Loomis meine neuerdings angewandte Methode (19) einer eingehenden Kritik und sucht sein nach wie vor benutztes Verfahren gegen die eben genannten Einwände zu vertheidigen. Er führt p. 22ff. als zu seinen Gunsten wesentliches Moment an, dass die Thermometereinstellungen bei gefrierendem *Wasser* von der in demselben vorhandenen Menge Eis völlig unabhängig sich ergaben,

und deshalb glaubt er sich zu dem Schlusse berechtigt, dass bei seinen Versuchsbedingungen die Convergenztemperatur mit der Gefriertemperatur zusammenfiele. Dass dieser Schluss nicht bindend ist, zeigt die Betrachtung der oben angeführten Beziehung zwischen scheinbarer und wahrer Gefrier- (t' und T_0) sowie Convergenztemperatur t_0

$$t' = T_0 - \frac{k}{K}(t' - t_0).$$

t' wird nicht bloss gleich T_0, wenn t' gleich t_0, wie Hr. Loomis anzunehmen scheint, sondern auch wenn K sehr gross ist.

Dieser für Hrn. Loomis erheblich ungünstigere Fall ist aber beim Wasser zutreffend, wie Nernst's und meine Versuche (12) ergaben, und man hätte billig erwarten können, dass Hr. Loomis diese — vorsichtig ausgedrückt — Möglichkeit prüfte, ehe er unserer Kritik (12) die Berechtigung absprach. Die Entscheidung wird sich sehr leicht erbringen lassen, wenn Hr. Loomis statt Wasser z. B. eine verdünnte Zuckerlösung (deren K anscheinend klein ist) daraufhin untersucht, inwieweit hier die Menge beim Gefrieren ausgeschiedenen Eises und die Geschwindigkeit des Rührens von Einfluss sind. Hrn. Loomis' Behauptung, dass das Rühren mit der Hand völlig zulässig sei, wenn man nur den Vorsatz habe, gleichmässig zu rühren, entbehrt leider zahlenmässiger Belege; solche sind dagegen von mir (19) p. 212 erbracht worden, und mahnen im Gegensatze zu Hrn. Loomis vor derartiger Unterschätzung des Einflusses inconstanter Rührung.

Ich möchte bei dieser Gelegenheit noch auf zwei Punkte von Hrn. Loomis' Kritik meiner Arbeit (19) eingehen, die übrigens im wesentlichen eine beifällige genannt werden kann. Der Grund, weshalb ich das Volumen der gefrierenden Lösungen von 100 auf 1000 cm³ vergrössert habe, ist nicht etwa die Erwartung, dadurch eine grössere Genauigkeit zu erzielen, denn wie bereits von Nernst und mir (12) p. 692 Anm. 3 angegeben, ist auf diesem Wege nichts Erhebliches zu erreichen; der Grund war der rein äusserliche, ein Becherglas als Gefriergefäss benutzen zu wollen, in welchem das grosse Quecksilbergefäss des in $^1/_{500}$ Grade getheilten Thermometers Platz findet. Ich bin also mit Hrn. Loomis der Ansicht, dass das grössere Flüssigkeitsvolum als solches ohne wesentliche Bedeutung für

die Genauigkeit ist. Sehr verschiedener Meinung bin ich mit Hrn. Loomis jedoch betreffs der Deutung, die er für die constante Einstellung meines Thermometers annimmt, die sich stundenlang auf 0,0001° unveränderlich erwies. Ich gebe gern zu, dass eine solche Constanz an das Fabelhafte grenzt, doch kann ich nicht umhin, dieselbe als reell zu erklären. Hr. Loomis glaubt jedoch, dieselbe auf die Trägheit meines Thermometers schieben zu sollen, da er bei dem seinigen eine ähnliche Unempfindlichkeit gegenüber sehr kleinen Temperaturschwankungen constatirt hatte. Offenbar hat Hr. Loomis aber übersehen, dass während der langen Constanz meiner Temperaturen das Thermometer *ununterbrochen* durch das mit dem Rührer gleichzeitig getriebene Klopfwerk *geklopft* wurde, wodurch auch Hr. Loomis die Trägheit seines Thermometers eliminirt. Das von ihm beobachtete Verharren des Quecksilberfadens des Thermometers auf einem trotz kleiner Temperaturveränderungen unveränderlichen Stand [(7) p. 509] findet jedoch, wie bekannt und nach Hrn. Loomis' eigener Angabe, nur bei ausgeschaltetem Klopfwerk statt.

Ich habe gleichzeitig mit den Beobachtungen über die Constanz einer Thermometereinstellung übrigens auch den Beweis erbracht [(19) p. 215], dass diese Einstellung mit genau der gleichen Sicherheit *reproducirbar* ist, indem die Temperatur durch Abstellen des Rührwerkes erheblich variirt und durch Herstellen der früheren Bedingungen genau wiedergefunden wurde. Von einem Einflusse der Trägheit des Thermometers kann also offenbar keine Rede sein.

Hrn. Loomis' Bedenken gegen die Reinheit meines destillirten Wassers erscheinen mir stark übertrieben. Selbst wenn mein Wasser, wie Hr. Loomis aus den grössten Differenzen der Gefrierpunkte schliesst, einer 0,001-normalen Lösung entsprochen hätte, so würde dies wegen der sehr genauen Gültigkeit des Dalton'schen Gesetzes für so verdünnte Lösungen, wie die untersuchten, für Nichtelectrolyte gar keine Rolle spielen. Für Electrolyte kann die mögliche *Aenderung* des Dissociationsgrades der allerhöchsten untersuchten Verdünnungen (ca. 0,0025-normal) auf die Gefrierpunkte in der bisher erreichbaren Genauigkeit keinen merkbaren Einfluss äussern, sodass auch hier diese Verunreinigung irrelevant wäre; a fortiori gilt dies natür-

lich für die stärkeren Lösungen, wo ein eventueller Concentrationszuwachs von 0,001 Mol. gar keine merkbaren Aenderungen des Dissociationsgrades bedingt.

Uebrigens lassen sich die Gefrierpunktsverschiedenheiten des destillirten Wassers ungezwungen zum Theil durch eine Ab- und Zudestillation von Quecksilber erklären, wenn das Quecksilber des Fadens während des Nichtgebrauches des Thermometers in das Reservoir übergetreten war. Hrn. Loomis' Bemerkung, dass ich die Concentrationen bis zur fünften Decimale angebe, wäre berechtigt, wenn nicht die ersten Decimalen Nullen wären. An *Ziffern* habe ich nicht mehr als vier Stellen gegeben, von denen, wie üblich, die letzte keinen Anspruch auf Genauigkeit mehr erhebt. Eine kritiklose Angabe bedeutungsloser Ziffern verehre ich sicherlich ebensowenig wie Hr. Loomis.[1])

Ich muss nach dem Vorstehenden die gegen meine Methode erhobenen Einwände als Missverständnisse oder Unerheblichkeiten zurückweisen, dagegen die von Nernst und mir [(9) p. 12 und (19) p. 233] geübte Kritik an der Methode des Hrn. Loomis, die ich nunmehr nochmals ausführlicher begründet habe, in vollem Umfang aufrecht erhalten. Ich möchte hierbei nicht unterlassen zu bemerken, dass ich nichtsdestoweniger die Ausarbeitung der Gefrierpunktsbestimmungen, die von Hrn. Loomis herrührt, als einen wesentlichen Fortschritt auf diesem Gebiet betrachte, der allerdings nicht völlig zum Ziele geführt hat. Die späteren Vervollkommnungen der Methodik basiren jedoch zu einem grossen Theile auf den von Hrn. Loomis zuerst veröffentlichten, wenn auch von Nernst und mir (12) unabhängig und fast gleichzeitig angewendeten Erfahrungen. Der Vorwurf aber für Hrn. Loomis, seine Methode nicht genau auf alle bekannten Fehlerquellen untersucht zu haben, für deren Vermeidung, wie betont, keine Garantie vorhanden ist, während die Annahme ihres Vorhandenseins mehr als ausreichend begründet erscheint, dieser Vorwurf bleibt bestehen und macht seine sämmtlichen Zahlenergebnisse älteren, wie neuesten Datums (8) (10), soweit es

1) Hr. Loomis giebt jedoch seine Gefrierpunktserniedrigungen bis auf 0,00001° an, vgl. (5).

auf 0,001° und weniger ankommt, solange für eine Discussion bezüglich der Lösungstheorien unbrauchbar, bis Hr. Loomis durch zahlenmässige Versuche nachgewiesen haben wird, welche Rolle die Fehlerquellen dabei gespielt haben. Wegen der sorgfältigen Constanterhaltung seiner Versuchsbedingungen erscheint die zum mindesten qualitative Ermittelung dieser nothwendigen Correctionen nicht unausführbar.

7. Weitere Beobachtungen auf diesem Gebiete rühren von Wildermann [(15) bis (18)] her. Er benutzt eine von Lewis (14) hinterlassene Methode, die äusserlich mit der Jones'schen nahezu identisch ist, während zum Unterschied auch hier auf den Einfluss des Kältebades geachtet wurde. Eine in diesen Annalen (9) von Hrn. Loomis erschienene Kritik der mehrfache unaufgeklärte Widersprüche enthaltenden Resultate enthebt mich der Nothwendigkeit, auf diese Arbeiten nochmals einzugehen, da ich den Ausstellungen des Hrn. Loomis vollkommen beipflichtend nur noch weitere hinzuzufügen hätte. Uebrigens stimmen trotzdem die Messungsergebnisse Hrn. Wildermann's vielfach mit denjenigen gut überein, die nach zuverlässigeren Methoden gewonnen worden sind, sodass sie als Bestätigung der anderen aufgefasst werden können, nachdem die nachträgliche Prüfung (17) seiner Methode auf die von Nernst und mir constatirten Fehlerquellen deren genügende Kleinheit wahrscheinlich gemacht hat.

8. Bemerkenswerthe methodische Fortschritte weist das Verfahren von Hrn. Ponsot (21) auf. Hier befindet sich die gefrierende Lösung in einem um eine verticale Axe rotirenden Cylinder, umgeben von einem Kryohydrat von wenig tieferer Temperatur, als der Gefrierpunkt der Lösung, und geschützt vor dessen unmittelbarer Einwirkung mittels wärmeisolirender Hüllen, sowie vornehmlich dadurch, dass die Lösung sich in einem Mantel von Eis befindet, welcher, aus reinem Wasser ausgefroren, die inneren Wände des eigentlichen Gefriercylinders umkleidet. Eine, allerdings schwache, Umrührung der gefrierenden Lösung wird dadurch herbeigeführt, dass die neben dem Thermometer in dus Gefrierrohr hineinragenden Röhren an der Rotation das letzteren nicht theilnehmen. Durch passende Vorrichtungen ist die Lösung auch nach oben gegen Wärmezufuhr geschützt. Des weiteren wurde noch der

Wärmeaustausch durch *Strahlung* mit der Umgebung verhindert, indem Thermometer- und Gefriergefäss mit blanken Metallhüllen versehen wurden. Die Genauigkeitsgrenze der Ponsot'schen Temperaturablesungen geht bis auf 0,0005°, da sein feinstes Thermometer eine Theilung in $^1/_{200}°$ besitzt. Ueber die Genauigkeit der beobachteten Gefrierpunktserniedrigungen ist es jedoch ungemein schwierig, sich ein Urtheil zu bilden, weil Hr. Ponsot zwar einerseits die vorhandenen Fehlerquellen kannte, sei es aus eigener Erfahrung oder infolge Nernst's und meiner Arbeit (12), und ihren Einfluss eingehend erörtert, andererseits aber wichtige Angaben verschweigt, aus denen man beurtheilen könnte, wieweit die Fehlerquellen vermieden wurden. So umgiebt er zwar, um ein „Milieu" von constanter Temperatur für das Gefriergefäss zu erzielen, dieses mit einem Kryohydrat, man sucht jedoch vergeblich nach Angaben, welcher Art, also Temperatur, die Kryohydrate waren, die bei den verschiedenen Bestimmungen angewendet wurden. Dies wäre um so interessanter zu erfahren, als Hr. Ponsot (21) p. 99 die Verschiedenheit der Resultate mit verschiedenen Kryohydraten (Wasser 0°, Kalkwasser −0,15°, Gypswasser ca. −0,05°) constatirt und, wenn ich ihn richtig verstehe, dann andeutet, dass in seinen Versuchen das „Milieu" stets um den gleichen Betrag kälter gehalten war, als der Gefrierpunkt der gerade zu untersuchenden Lösung. Es scheint mir ausgeschlossen, dass diese Bedingung mit Hülfe der verhältnissmässig wenigen Kryohydrate, die zu Gebote stehen, genügend genau erfüllbar ist, wenn man, wie Hr. Ponsot, ganz beliebige Gefrierpunkte untersucht. Hat aber, wie hiernach anzunehmen, Hr. Ponsot Unterschiede von mehreren $^1/_{10}$ Graden in der Differenz zwischen Kryohydrat und Gefrierpunkt vernachlässigt und diese Differenzen als gleiche betrachtet, so muss dies bei den verdünnteren der von ihm untersuchten Lösungen bereits merkliche Fehler verursachen, die jedenfalls die Ablesungsfehler seines feinsten Thermometers schon überschreiten.

Da ferner nicht angegeben wird, ob das Thermometer geklopft wurde, was nach allen anderen Beobachtern wichtig ist, so kann man — wenigstens vorläufig — die Ponsot'schen Zahlen für verdünntere Lösung nicht als zweifellos einwands-

frei erklären, wenn sie auch von gröberen Entstellungen durch die auch von ihm erkannten Fehlerquellen frei zu sein scheinen.

9. Eine sehr elegante und verhältnissmässig einfache Methode der Bestimmung des „wahren (12) Gefrierpunktes" ist in neuester Zeit von Hrn. Raoult, dem bekannten Entdecker der Gefrierpunktsgesetze, ausgearbeitet und auf verdünnte Lösungen in Wasser angewandt worden. Die Bedingung, die Gefrier- und Convergenztemperatur völlig oder doch sehr nahe gleich zu machen, erreicht Hr. Raoult dadurch, dass er sein Gefriergefäss mit einem sehr genau und continuirlich abstimmbaren Kältebad von Aether umgiebt, der mittels regulirbaren Einblasens von Luft auf jede Temperatur (bis mehrere Grade unter 0° C.) abgekühlt gehalten werden kann. Das Kältebad wird dann soviel unter den Gefrierpunkt der Lösung eingestellt, dass die durch das mechanische Rührwerk verursachte Wärmeentwickelung, d. h. Erhöhung der Convergenztemperatur, gerade compensirt wird, was leicht bis auf 0,05° erreichbar ist. Eine solche Annäherung ist nach den Versuchen von Hrn. Raoult ausreichend, wenn in der gefrierenden Lösung soviel Eis vorhanden ist, wie einer Unterkühlung von wenigstens 0,5° entspricht.

10. Was nun die nach den verschiedenen Methoden erhaltenen Resultate betrifft, so ist unzweideutig zu erkennen, dass dieselben um so besser mit der van't Hoff'schen Theorie und deren Ergänzung von Arrhenius übereinstimmen, je zuverlässiger die betreffende Methode der Gefrierpunktsbestimmungen die von Nernst und mir (12) aufgedeckten Fehlerquellen ausschliesst.

Dies illustriren vor allem gut die verschiedenen von Hrn. Raoult [(1) und (3)] erhaltenen Zahlen für verdünnte Rohrzuckerlösungen, die früher mit einem weniger vollkommenen Apparat ein scheinbares Ansteigen der Moleculardepression mit der Verdünnung ergaben, während die neueren feiner ausgeführten Versuche die theoretisch zu erwartende Constanz der Moleculardepression bei grossen Verdünnungen bestätigen.

11. Es erscheint nicht überflüssig, zunächst einiges über den Gültigkeitsbereich der Gasgesetze für gelöste Stoffe anzuführen, um ein Urtheil darüber zu gewinnen, welche Concentrationen als verdünnt genug zu betrachten sind, um

die Anwendung der Gasgesetze nach van't Hoff zu rechtfertigen.

Es ist bekannt, und durch van der Waals auch theoretisch verständlich gemacht, dass bei hohen Drucken die *Gase* dem einfachen Boyle'schen Gesetze der umgekehrten Proportionalität von Druck und Volum nicht mehr streng gehorchen, und zwar um so mehr davon abweichen, je näher dieselben ihrem Condensationspunkt kommen. Verschiedene Gase condensiren sich (bei vergleichbaren Temperaturen) erfahrungsgemäss um so leichter, d. h. bei um so geringeren Drucken, je grösser und complicirter die Molecüle sind. Wenn auch über diesen Zusammenhang Quantitatives noch nicht bekannt ist, so besagt dieser Satz doch nichts anderes, als die bekannte Thatsache, dass der Dampfdruck (also die Flüchtigkeit) mit wachsender Complicirtheit der Molecüle, also auch wachsendem Moleculargewicht abnimmt, wie, als ein Beispiel für viele, die Reihe: Wasserstoff—Chlor—Brom—Jod, Mol.-Gew.: 2—71—160—254, „permanentes" Gas—„coercibles" Gas—Flüssigkeit—fester Körper illustriren möge.

Nun haben die gelösten Körper im allgemeinen ein sehr viel höheres Moleculargewicht, als die bei gewöhnlicher Temperatur existirenden Gase, man kann also a priori schon erwarten, dass das normale Verhalten der „idealen" Gase bei gelösten Stoffen nur bis zu erheblich geringeren (osmotischen) Drucken hinauf gilt.

Da eine *Normallösung* eines Nichtelectrolyten, die also 1 g-Mol. im Liter enthält, bereits einen osmotischen Druck von über 22 Atm. besitzt und Electrolyte, je nach der Anzahl der dissociirten Ionen, auf den doppelten oder mehrfachen Druck kommen, so ist es nur plausibel, wenn bei dieser und selbst noch geringerer Concentration die Gesetze ideal verdünnter Lösungen nicht mehr zutreffen [vgl. (20)]. Die Thatsache jedoch, dass eine „Normallösung" im täglichen Leben als eine schon ziemlich verdünnte gilt, obwohl sie im Hinblick auf den Verdichtungszustand der gelösten Materie gemäss deren osmotischem Drucke etwa dem Dampfdruck der flüssigen Kohlensäure (der Grössenordnung nach) entspricht, hat vielfach dazu verleitet, aus Messungen, die ganz oder grösstentheils ausserhalb des Gebietes ideal verdünnter Lösungen liegen, Extrapolationen in dies Gebiet hinein zu machen. Die Discre-

panzen mit den Gesetzen der ideal verdünnten Lösungen, die ein solches Verfahren natürlich bedingt, dürfen aber nur gegen die Anwendbarkeit dieses Extrapolationsverfahrens, keineswegs jedoch gegen die Gültigkeit der Gasgesetze ins Feld geführt werden.

12. Ebenso wie es jetzt als ein unglücklicher Zufall betrachtet wird, dass die Dampfspannungen und Gefrierpunkte zuerst an *wässerigen* Lösungen studirt wurden, sodass es erst Raoult gelang, an anderen Lösungen ihre allgemeinen Gesetze zu entdecken, und die complicirteren Verhältnisse ersterer Lösungen erst durch die Arrhenius'sche Dissociationstheorie geklärt wurden, ebenso nachtheilig hat bei manchen Forschern der Umstand gewirkt, und thut es theilweise noch, dass als Untersuchungsobjecte für das Verhalten verdünnter Lösungen solche von *Rohrzucker* und von *starken Electrolyten* herangezogen worden sind, da gerade diese in den Regionen mässiger Verdünnung bereits beträchtliche Abweichungen von den Gasgesetzen (im Sinne von van der Waals) aufweisen, Abweichungen, die nach dem oben Gesagten durch das hohe Moleculargewicht (Zucker 342) und den infolge Dissociation stark vergrösserten osmotischen Druck plausibel zu erklären sind.

Das Gebiet derjenigen Verdünnungen, in welchem jedenfalls alle Stoffe ideal verdünnte Lösungen liefern, ist überhaupt erst durch die oben besprochenen Arbeiten betreten worden und, wie wir gesehen haben, theilweise mit unzureichenden Methoden, sodass nur deren genaue Kritik, die ich in Obigem zu liefern mich bemüht habe, für die Brauchbarkeit der Resultate als Prüfstein der Theorien einen Maassstab liefern kann.

13. Um zu sehen, wieweit die hier erhaltenen Resultate mit den Theorien von van't Hoff und Arrhenius übereinstimmen, seien hier einige Serien aufgeführt, die nach den Methoden erhalten wurden, die sich im Obigen als wesentlich einwandsfrei ergaben, nämlich der Raoult'schen neuesten (3) und der meinigen (19), wobei zugleich auf die Uebereinstimmung der beiderseitigen Resultate[1]) Werth zu legen ist:

1) Es sei darauf hingewiesen, dass bei meinen Resultaten (*A*) der Versuchsfehler im wesentlichen in der *Concentrationsbestimmung* liegt, bei der Raoult'schen (*R*) hauptsächlich wohl in der *Thermometerablesung*, bei der anscheinend auf Klopfen kein besonderes Gewicht gelegt wurde.

Kaliumchlorid.

n[1])	Δ	Δ/n	theor.	n	Δ	Δ/n	theor.
0,0049	0,0180°	3,70 (*A*)	3,60	0,0286	0,1002°	3,51 (*A*)	3,52
0,0097	0,0353	3,63 (*A*)	3,60	0,0291	0,1031	3,55 (*R*)	3,52
0,0118	0,0431	3,64 (*A*)	3,60	0,0354	0,1238	3,50 (*A*)	3,51
0,0145	0,0528	3,63 (*A*)	3,58	0,0469	0,1625	3,47 (*A*)	3,50
0,0145	0,0509	3,52 (*R*)	3,58	0,0583	0,2013	3,45 (*A*)	3,48
0,0193	0,0679	3,53 (*A*)	3,55	0,0583	0,2006	3,44 (*R*)	3,48
0,0237	0,0832	3,51 (*A*)	3,53	0,0697	0,2384	3,43 (*A*)	3,47
0,0240	0,0837	3,49 (*A*)	3,53	0,1165	0,4007	3,44 (*R*)	3,44

Die Werthe der Moleculardepression Δ/n stehen nach Gang und Grösse in so naher Uebereinstimmung mit der Dissociationstheorie und der Gastheorie der verdünnten Lösungen, dass sie schwerlich irgendwie anders als mit Hülfe dieser Theorien interpretirbar sind. Es ist übrigens nicht überflüssig zu bemerken, dass die Resultate sowohl von Hrn. Jones als von Hrn. Loomis und Hrn. Wildermann trotz der Einwände, denen ihre Methoden unterliegen, in Bezug auf Kaliumchlorid (wie auch andere starke Electrolyte) in fast *absoluter* Uebereinstimmung mit den obigen beiden Serien stehen. Diese Uebereinstimmung bei starken Electrolyten erklärt sich, wie schon von Nernst und mir (12) p. 688 u. 691 hervorgehoben wurde, daraus, dass die Correctionen, welche infolge der Mangelhaftigkeit der Methoden bei anderen Körpern beträchtlich werden, bei diesen verschwinden, da sich hier das Gleichgewicht zwischen Lösung und Eis anscheinend besonders schnell herstellt.

Die Forderungen der Theorie sind also hier durch ein ungemein vollständiges und sicheres experimentelles Beweismaterial bestätigt. Genau so verhält es sich mit den Lösungen von Nichtelectrolyten, bei denen die einwandsfreien Methoden in dem Concentrationsgebiet der ideal verdünnten Lösungen eine ganz unzweifelhafte Constanz der Moleculardepressionen ergeben. Der Betrag derselben stimmt auch aufs beste mit dem aus der Theorie sich ergebenden $RT^2/1000\,W$ überein, worin R die Gasconstante (nach den neuesten Bestimmungen

1) n bedeutet Molecüle im *Liter* der Lösung.

$= 1{,}99$ cal./$_0$), T die absolute Temperatur des Gefrierpunktes (für Wasser $= 273^0$ bei unendlich verdünnter Lösung) und W die Schmelzwärme bedeutet, die in 15^0-Calorien $= 80{,}3$ ist. Darnach wird die Gefrierconstante des Wassers (für ein Mol in einem Liter) $= 1{,}85^0$.[1]) Die Unsicherheit der Schmelzwärme des Eises, welche aus Flüssigkeitseinschlüssen in diesem herrühren könnte, macht es wahrscheinlich, dass obiger Werth noch etwas zu gross ist; der Mittelwerth aus meinen Beobachtungen (19), den auch neuerdings Hr. Raoult (3) bei Alkohol gefunden hat, ist $1{,}83^0$.

Zum Beleg der Constanz der Moleculardepression in grossen Verdünnungen verweise ich auf meine (19) und Hrn. Raoult's (3) Beobachtungen, wobei zu bemerken ist, dass die letzteren nicht, wie die meinigen, nur dem Concentrationsgebiete der ideal verdünnten Lösungen angehören.

Ich lasse einige Serien, unter n die Anzahl Mol im Liter der Lösung, unter Δ/n die Moleculardepressionen folgen:

Rohrzucker (A).

n	Δ/n
0,00441	1,84
0,00877	1,84
0,0131	1,86
0,0174	1,84
0,0216	1,88
0,0258	1,86
0,0300	1,84
0,0341	1,83
0,0382	1,82
0,0422	1,83

Alkohol (R).

n	Δ/n
0,0328	1,83
0,0653	1,85
0,129	1,84
0,257	1,85

Harnstoff (A).[2])

n	Δ/n
0,00603	1,86
0,0120	1,86
0,0179	1,88
0,0238	1,89
0,0296	1,86
0,0353	1,84

Weinsäure (A).

n	$\Delta/n\,(1+d)$[3])
0,00516	1,84
0,0103	1,81
0,0154	1,82
0,0204	1,84
0,0254	1,83
0,0303	1,84

1) Die Zahlenwerthe sind der in Bearbeitung befindlichen zweiten Auflage von Nernst, Theoretische Chemie entnommen.

2) Mittel aus zwei Serien.

3) d ist der aus der Dissociationstheorie nach Ostwald (Zeitschr. f. physik. Chem. 3. p. 371. 1889) berechnete Dissociationsgrad.

Die völlige Uebereinstimmung mit den Theorien von van't Hoff und Arrhenius hat neuerdings auch Hr. Raoult trotz früherer Bedenken anerkannt und hervorgehoben (3).

14. Im Gegensatz dazu befindet sich die kürzlich erschienene Arbeit von Hrn. Dieterici[1]), der auf Grund seiner Dampfdruckmessungen jene Uebereinstimmung in Zweifel zieht und zur Stütze seiner Beobachtungen die, wie oben gezeigt, verdächtigen Messungen von Hrn. Loomis und Ponsot benutzt.

Wenn man auch zugeben muss, dass Hrn. Dieterici's Messungen für Dampfdruckmessungen einen hohen Grad von Genauigkeit besitzen, so zeigen doch sowohl die bei seinen Beobachtungen angeführten möglichen Fehlerbeträge wie seine eigenen Erwägungen betreffend die Genauigkeit seiner Resultate im Vergleich zu Gefrierpunktsmessungen, dass letztere weitaus an Genauigkeit überlegen sind. Da die Versuchsfehler selbst bei der feinen Methode von Hrn. Dieterici für $^1/_{10}$-normale Lösungen bereits sich auf ca. 12 Proc.[2]) der beobachteten Grösse belaufen, so ist zunächst ersichtlich, dass diese Methode weder bei diesen Concentrationen, noch a fortiori bei grösseren Verdünnungen ein Beobachtungsmaterial zu liefern vermag, welches auch nur irgendwie dazu angethan wäre, bewährte Theorien zu prüfen, geschweige denn in Zweifel zu ziehen.

Das Gebiet der strengen Gültigkeit der Theorien von van't Hoff und Arrhenius liegt eben bei Verdünnungen, welche für zuverlässige Dampfdruckmessungen bis heute noch völlig unzugänglich sind.

Die Extrapolationen, die Hr. Dieterici auf dieses Gebiet hinüber aus seinen Beobachtungen von ca. 1-normalen bis ca. $^1/_{10}$-normalen (bei Electrolyten ca. $^1/_{20}$-normalen) Lösungen unternimmt, sind aber im höchsten Grade ungerechtfertigt. Diese Extrapolationen scheinen sich zwar nur über das letzte Zehntel des Intervalles zu erstrecken, von welchem neun Zehntel experimentell untersucht sind, in Wahrheit jedoch ist die in Betracht kommende Variable nicht die *Concentration*, sondern

1) Dieterici, Wied. Ann. **62.** p. 616. 1897.
2) Dieterici, l. c. p. 637—638. 1897.

ihr Reciprokes, die *Verdünnung*, sodass die Extrapolation aus den Beobachtungen bei den Verdünnungen von 1 bis 10 Litern sich auf das ganze Gebiet von 10 bis ∞ Liter erstreckt. Die Unzulässigkeit solcher Extrapolation ist Hrn. Dieterici gegenüber in ganz derselben Frage bereits von Arrhenius[1]) betont worden.

Genau denselben Fehler hat übrigens Hr. Ponsot begangen, der aus seinen Gefrierpunktsbeobachtungen die Moleculardepression bei unendlicher Verdünnung durch Extrapolation errechnet, trotzdem er, wenn auch weiter wie Hr. Dieterici, mit seinen Verdünnungen, selten bis $^1/_{100}$-normal gelangt ist, Verdünnungen, die, wie die Leittähigkeitsmessungen lehren, je nach der Natur des Electrolyten mehr oder weniger weit von völliger Dissociation entfernt sind. Letzteres gilt a fortiori von Hrn. Dieterici's grössten Verdünnungen, in denen bei schwachen Electrolyten oft die Dissociation noch so gering ist, dass sie sich bei seiner Versuchsmethode der Beobachtung entziehen muss.

Das Concentrationsintervall, in welchem Hrn. Dieterici's Lösungen liegen, ist nach den vielen bisher vorliegenden Forschungen für die Prüfung der Dissociationstheorie das wenigst geeignete, denn hier zeigen nach den Leitfähigkeitsmessungen die schwachen Electrolyte fast durchweg erst die Anfänge des Zerfalles in die Ionen, die starken zeigen überhaupt keine grosse Aenderung des Dissociationsgrades, und ausserdem treten hier die einer einfachen Interpretation hinderlichen Complicationen von Molecularaggregatbildungen und von den nach van der Waals zu erwartenden Differenzen mit den einfachen Gasgesetzen hinzu.

Wenn sich nun auch Hr. Dieterici bei der Discussion seiner Resultate mit grosser Vorsicht ausdrückt, so ist doch deutlich zu erkennen, dass er sich mit den Messungen von Hrn. Loomis wenigstens qualitativ in Uebereinstimmung glaubt. Um diese Uebereinstimmung näher zu beleuchten, lasse ich hier neben den von Hrn. Dieterici beobachteten molecularen Dampfdruckerniedrigungen π_m seiner verdünntesten Lösungen diejenigen folgen, die sich aus den Gefrierpunktsbeobachtungen von Hrn.

1) Arrhenius, Zeitschr. f. physik. Chem. **10.** p. 94. 1892.

Loomis für dieselben Concentrationen berechnen. Bei diesen verhältnissmässig grossen Concentrationen sind die Bestimmungen des Hrn. Loomis trotz der oben gemachten Einwände noch nicht in merklichem Grade unrichtig. Die Verdünnungswärme ist bei der Berechnung der Dampfdrucke gleich Null gesetzt worden, was mit der Wirklichkeit so nahe übereinstimmen dürfte, dass es keinesfalls einen merklichen Einfluss auf die Zahlenwerthe gewinnen kann.

Die normale moleculare Dampfdruckerniedrigung nach dem Raoult'schen Gesetz ist mit Hrn. Dieterici gleich 0,0832 mm Hg für Nichtelectrolyte.

	π_m in mm Hg		Loomis : Dieterici
	v. Dieterici beob.	n. Loomis ber.	
0,0542-n Schwefelsäure[1])	0,144 ± 0,018	0,184	1,28
0,0732-n Chlornatrium	0,121 ± 0,014	0,157	1,30
0,0494-n Chlorcalcium	0,164 ± 0,020	0,218	1,33
0,116 - n Rohrzucker	0,067 ± 0,008	0,085	1,27
0,135 - n Harnstoff	0,063 ± 0,007	0,082	1,30
0,0964-n Phosphorsäure	0,083 ± 0,010	0,106[2])	1,28

Diese Zusammenstellung wirft, wie man sieht, auf Hrn. Dieterici's Daten ein höchst ungünstiges Licht; gegen die offenbar sehr viel sichereren Zahlen aus den Gefrierpunkten sind die Dampfspannungen durchweg sehr nahe im Verhältnisse 1 : 1,29, also um 29 Proc. zu klein. Die Regelmässigkeit dieser Abweichungen macht es unwahrscheinlich, dass etwa Beobachtungsfehler die Dampfspannungen entstellt haben, zumal dieselben nach Hrn. Dieterici's Angaben zur Erklärung solcher Differenzen auch nicht gross genug sind.

Da die Gefrierpunktserniedrigung der angegebenen Lösungen etwa 0,2° beträgt und die grössten Differenzen selbst zwischen den einwandsfreien und den verdächtigen Gefrierpunktsbestimmungen etwa 0,002° sind, so ist die Unsicherheit der Gefrier-

---

1) Die Concentration n ist hier in Mol. pro 1000 g Wasser angegeben.

2) Nach Loomis (8). Die (7) gefundenen Werthe für Phosphorsäure sind infolge Unreinheit des damals benutzten Präparates von Hrn. Loomis verworfen, vgl. (8).

punkte ungünstigstenfalls 1 Proc., während die obige Differenz von 28 Proc. offenbar einen Fehler in den Gefrierpunktsbestimmungen von über $^1/_{20}{}^0$ voraussetzen müsste, der selbst bei den rohesten Methoden ausgeschlossen ist.

Bei etwas höheren Concentrationen scheint die Differenz zwischen Hrn. Dieterici's Dampfdruckmessungen und den Gefrierpunkten kleiner zu werden, wie folgende Zusammenstellung lehrt:

		π_m in mm Hg		Loomis :
		v. Dieterici beob.	n. Loomis ber.	Dieterici
0,2-*n*	Phosphorsäure	0,086 ± 0,005	0,101	1,18
0,109-*n*	Schwefelsäure	0,145 ± 0,009	0,176	1,21
0,177-*n*	„	0,143 ± 0,006	0,172	1,20
0,154-*n*	Chlornatrium	0,131 ± 0,007	0,156	1,19
0,1-*n*	Chlorcalcium	0,149 ± 0,010	0,216	1,45
0,2-*n*	„	0,176 ± 0,005	0,218	1,24
0,21-*n*	Rohrzucker	0,075 ± 0,005	0,088	1,17
0,2-*n*	Harnstoff	0,064 ± 0,004	0,081	1,27
0,99-*n*	Rohrzucker	0,088 ± 0,001	0,094[1])	1,07
0,454-*n*	Chlornatrium	0,144 ± 0,002	0,150[2])	1,04

Es scheint hiernach die Annahme nicht zu umgehen, dass in der *Methode* der Dampfdruckmessungen irgend ein mit der Verdünnung wachsender Fehler vorhanden ist.

Jedenfalls wird man selbst eine nur qualitative Uebereinstimmung zwischen den Dampfdruck- und Gefrierpunktsbeobachtungen der Herren Dieterici und Loomis nicht zugeben; die ersteren Zahlen stehen sowohl was ihre Uebereinstimmung mit den anderweitigen experimentellen Ergebnissen, wie auch mit den Theorien der Lösungen anlangt, völlig isolirt.

Damit fallen denn auch die Schlüsse, die Hr. Dieterici

---

1) Nach Arrhenius, Zeitschr. f. physik. Chem. 2. p. 495. 1888 berechnet.

2) Diese Zahl ist zum Vergleiche mit der Dieterici'schen „*Standard*lösung" aus den Beobachtungen von Roloff, Zeitschr. f. physik. Chem. 18. p. 578. 1895 an Chlor*kalium* berechnet, bezieht sich also auf Chlorkalium und nicht Chlornatrium, wie die Dieterici'sche Zahl. Wegen der grossen Analogie beider Salze erscheint dieselbe aber doch zum Vergleiche geeignet. Mit den älteren Daten für Chlor*natrium* von Arrhenius, Zeitschr. f. physik. Chem. 2. p. 496. 1888 wird die Differenz noch grösser.

aus seinem Beobachtungsmateriale als gegen jene Theorien sprechend zieht, sofern sie sich auf irgend eine andere Beobachtung als eben die seinigen stützen.

Da die Gefrierpunkte und Dampfdrucke unabhängig von jedem anderen empirischen Gesetze als der Thermodynamik in strengen quantitativen Beziehungen stehen[1]), mit welchen Hrn. Dieterici's Dampfdruckbestimmungen im Widerspruche sind, so bleibt Hrn. Dieterici dieser Widerspruch zu lösen. Die Abweichungen von den durch die Theorie geforderten Werthen durch die von Hrn. Loomis erhaltenen, in gleicher Richtung liegenden, zu belegen, trotzdem letztere bei beträchtlich geringeren Concentrationen auftreten und, wie oben gezeigt, jedenfalls durch Fehler der Beobachtungsmethode bedingt sind, ist ebenso ungerechtfertigt, wie es Hr. Dieterici finden würde, wenn man gegen seine Beobachtungen die in entgegengesetzter Richtung fehlerhaften von Hrn. Jones ins Feld führen wollte.

Die anscheinende Gesetzmässigkeit der Abweichungen von den richtigen Werthen, die sich oben bei Hrn. Dieterici's Zahlen ergab, beweist übrigens, mit welcher vorzüglichen Genauigkeit sein Differentialdruckmesser auch bei grossen Verdünnungen trotz der scheinbar so grossen möglichen Beobachtungsfehler arbeitet, und es ist deshalb sehr zu hoffen, dass es gelingt, den Fehler der Methode aufzufinden, ohne den dieselbe sicherlich noch werthvolle Resultate liefern wird.

Dass solche die van't Hoff'sche Theorie der Lösungen und die Arrhenius'sche der electrolytischen Dissociation ebensogut bestätigen werden, wie es nach den obigen Ausführungen die einwandsfreien Gefrierpunktsbestimmungen zweifellos gethan haben, ist mit Bestimmtheit vorauszusagen. Hrn. Dieterici's Bedenken gegen die Dissociationstheorie, weil sie das dynamische Phänomen der Ionenleitung mit dem statischen

1) Hr. Dieterici betont wiederholt, dass die *Dampfdrucke* gewissermaassen bestimmend für die Verhältnisse der Lösungen seien. Man kann offenbar genau so die *Gefrierpunkte* als maassgebend ansprechen, da es bei den thermodynamischen Beziehungen beider Geschmackssache ist, welche Grösse man bevorzugt. In der Sache ist dies natürlich gleichgültig.

der Dampfspannung in Verbindung bringt, bedarf kaum des Hinweises, dass die *Bewegung* der Ionen, d. h. die electrolytische *Leitung*, allerdings in gar keinem Zusammenhange mit dem Dampfdrucke der leitenden Lösung steht; die Theorie verlangt nur eine Beziehung zu der Anzahl gelöster Molecüle, für welche nicht der Vorgang der Leitung selbst, sondern die *Fähigkeit*, zu leiten, ein *Maass* liefert, oder noch strenger das *Verhältniss* dieser Fähigkeiten einer Lösung und einer anderen, nämlich einer unendlich verdünnten. Dass dieses *Verhältniss* der Leit*fähigkeit* kein gerichteter Bewegungsvorgang ist, dürfte keine „ausserordentliche Schwierigkeit der Vorstellung" bieten.

Im Vorstehenden sind die bei Gefrierpunktsbestimmungen vorhandenen Fehlerquellen besprochen worden, ferner die hieraus resultirenden Einwände gegen die bisher angewandten Methoden der verschiedenen Beobachter, die Uebereinstimmung der einwandsfreien Resultate mit den Theorien der Lösungen und die Widersprüche, in denen die Dampfspannungsbestimmungen von Hrn. Dieterici mit sämmtlichen Gefrierpunktsbestimmungen und somit den Theorien sich befinden.

Göttingen, im Januar 1898.

Literatur.

(1) Raoult, Zeitschr. f. physik. Chem. **9.** p. 343. 1892.
(2) Raoult, Zeitschr. f. physik. Chem. **20.** p. 601. 1896.
(3) Raoult, Compt. rend. **123.** 28. Sept. 1896; **124.** 20. u. 26. April; **125.** 15. Nov. 1897.
(4) Jones, Zeitschr. f. physik. Chem. **11.** p. 110 u. p. 529. 1893.
(5) Jones, Zeitschr. f. physik. Chem. **12.** p. 623. 1893.
(6) Jones, Zeitschr. f. physik. Chem. **18.** p. 283. 1895.
(7) Loomis, Wied. Ann. **51.** p. 500. 1894.
(8) Loomis, Wied. Ann. **57.** p. 495. 1896; Phys. Review. **3.** p. 270.
(9) Loomis, Wied. Ann. **57.** p. 521. 1896.
(10) Loomis, Wied. Ann. **60.** p. 523. 1897; Phys. Reviem. **4.** p. 273.
(11) Loomis, Journ. phys. Chemistry. **1.** p. 221. 1897.
(12) Nernst u. Abegg, Zeitschr. f. physik. Chem. **15.** p. 681. 1894.
(13) Nernst u. Abegg, Zeitschr. f. physik. Chem. **18.** p. 658. 1895.
(14) Lewis, Zeitschr. f. physik. Chem. **15.** p. 365. 1894.
(15) Wildermann, Zeitschr. f. physik. Chem. **15.** p. 337. 1894.
(16) Wildermann, Zeitschr. f. physik. Chem. **15.** p. 358. 1894.

(17) Wildermann, Zeitschr. f. physik. Chem. **19.** p. 63. 1896; erweit.: Phil. Mag. **44.** p. 459. 1897.

(18) Wildermann, Zeitschr. f. physik. Chem. **19.** p. 233. 1896.

(19) Abegg, Zeitschr. f. physik. Chem. **20.** p. 207. 1896.

(20) Abegg, Zeitschr. f. physik. Chem. **15.** p. 209. 1894.

(21) Ponsot, Thèse du doctorat. Paris 1896; Ann. de Chim. et Phys. (7) **10.** p. 79. 1897.

(Eingegangen 17. Januar 1898.)

4. *Trennungswärmen in Lösungen, Gefrierpunktserniedrigung, Löslichkeit; von Albert Dahms.*

Die vorliegende Arbeit besteht aus zwei nur lose zusammenhängenden Theilen; der erste betrifft die Messung von Trennungswärmen[1]) in Lösungen, der zweite die Prüfung einer Formel zur Darstellung der Gefrierpunktserniedrigung, Sättigungspunktserniedrigung etc. in *beliebig concentrirten* Lösungen *indifferenter Stoffe*.

Ist ein System aus zwei unabhängigen Bestandtheilen gegeben in zwei Phasen, bestehend aus einer verdünnten Lösung einerseits und dem reinen Lösungsmittel andererseits, so führt die thermodynamische Theorie der verdünnten Lösungen[2]) für eine Verschiebung des Gleichgewichtes zwischen der Lösung und dem Lösungsmittel (bei constantem Druck p) zu der Bedingung

$$\left(\frac{\partial \log c_0}{\partial \vartheta}\right)_p = -\frac{r}{R\vartheta^2}. \tag{1}$$

Hierin bezeichnet ϑ die (absolute) Temperatur des Systemes, c_0 die moleculare Concentration des Lösungsmittels ($n_0/(n_0+n_1)$, Molecülzahl des Lösungsmittels, dividirt durch die Gesammtzahl der Molecüle), r die Wärmemenge, welche beim isothermisch-isopiestischen Uebergang eines (Gramm-) Molecüles des Lösungsmittels in eine hinreichend grosse Menge der Lösung nach aussen abgegeben wird, und R die Gasconstante, gleich $82{,}59 \cdot 10^6$, wenn r im C. G. S.-System, gleich 1,97,

1) Unter dem Sammelbegriff „Trennungswärme“ oder „Separationswärme“ sind hier alle Wärmetönungen in Lösungen verstanden, welche eintreten bei der Trennung eines Bestandtheiles von der Lösung, also z. B. die Verdampfungswärme des Wassers aus einer Salzlösung, die Gefrierwärme des Wassers, die Fällungswärme des Salzes aus einer ebensolchen Lösung etc.

2) M. Planck, Vorlesungen über Thermodynamik, 5. Capitel § 264 u. f. Leipzig 1897.

wenn r in Calorien gemessen wird, deren eine 1 g Wasser von Zimmertemperatur (18° C.) um 1° C. erwärmt. Der Logarithmus ist der natürliche.

Nimmt man bei der Verschiebung des Gleichgewichtes seinen Ausgangspunkt von dem reinen Lösungsmittel ($c_0 = 1$, Temperatur des Gleichgewichtes beider Phasen ϑ_0), so wird diese Gleichung

$$\frac{\vartheta - \vartheta_0}{1 - c_0} = \frac{R}{r}\vartheta^2,$$

$$\vartheta - \vartheta_0 = \frac{R}{r}\vartheta^2 \frac{n_1}{n_0 + n_1},$$

oder, da n_0 gross gegen n_1,

$$\vartheta - \vartheta_0 = \frac{R}{r}\frac{n_1}{n_0}\vartheta^2, \tag{2}$$

die bekannte van't Hoff'sche Formel für die Siedepunktserhöhung, Gefrierpunktserniedrigung etc. von verdünnten Lösungen.

Es entsteht nun die Frage, inwieweit diese Formeln geeignet sind, die Verhältnisse auch bei stärker concentrirten Lösungen darzustellen. Zur Beantwortung dieser Frage bedarf es ausser der Messung der Gefrier- oder Siedepunkte verschieden concentrirter Lösungen noch der Kenntniss der Grösse r, der Kenntniss der Wärmetönung, unter welcher ein Molecül des Lösungsmittels aus der Phase des reinen Lösungsmittels in eine hinreichend grosse Menge der Lösung übertritt (sodass deren Concentration dadurch nicht merklich geändert wird). Die directe Bestimmung dieser Grösse stösst im allgemeinen auf Schwierigkeiten, eben wegen der Bedingung, dass durch das Verdampfen oder Ausfrieren des Lösungsmittels aus der Lösung deren Concentration nicht merklich geändert werden soll. In einem speciellen Falle jedoch lässt sich eine theoretisch strenge, wie praktisch durchführbare Methode zur Messung dieser Grösse angeben. Dieser ausgezeichnete Fall ist derjenige des *vollständig heterogenen Gleichgewichtes* (Zahl der Phasen um 1 grösser als die Zahl der unabhängigen Bestandtheile), wie z. B. des Gleichgewichtes zwischen der Lösung eines nicht flüchtigen Salzes, dem Salze selbst und dem Dampfe der Lösung (beim Siedepunkt gesättigte Salzlösung), oder des Gleichgewichtes zwischen der flüssigen Mischung zweier fester

Substanzen und diesen selbst (eutektisches Gemenge). Für diese Fälle lassen die Wärmetönungen, unter welchen die beiden Bestandtheile in Lösung gehen, sich in theoretisch einwandsfreier Weise einzeln bestimmen. In beiden Fällen handelt es sich um ein System aus zwei unabhängigen Bestandtheilen in drei Phasen, von denen nur eine beide Bestandtheile enthält, während die beiden anderen (bis auf zwar endliche, so doch, wie wir annehmen wollen, unmerkliche Beimengungen) aus den beiden unabhängigen Bestandtheilen für sich gebildet werden. Betrachten wir diese Fälle etwas näher.

Bilden zwei unabhängige Bestandtheile ein System von *zwei* Phasen, deren eine nur den einen Bestandtheil enthält, so gilt für jede Verschiebung des Gleichgewichtes bei constantem Druck p und für *jede Concentration der Lösung* [1])

$$\left(\frac{\partial \vartheta}{\partial C_2}\right)_p = \frac{\varphi}{r_1}\frac{\vartheta^2}{C_1}.$$

Hier bezieht sich der Index 1 auf den beiden Phasen gemeinsamen Bestandtheil, das „Lösungsmittel", der Index 2 auf den anderen Bestandtheil, den „gelösten Stoff". C_1 und C_2 sind die Massenconcentrationen der beiden Bestandtheile,

$$C_1 = \frac{M_1}{M_1 + M_2}, \qquad C_2 = \frac{M_2}{M_1 + M_2},$$

wo M_1 und M_2 die Massen des Lösungsmittels und des gelösten Stoffes in der Lösung bedeuten; ϑ ist die Temperatur des Systemes, r_1 die Wärmetönung beim Uebertritt der Masseneinheit des Lösungsmittels in die Lösung, φ eine positive Grösse, definirt durch die Gleichung

$$\varphi = (M_1 + M_2)\frac{\partial^2 \Phi}{\partial M_1 \partial M_2},$$

wo Φ die für das Gleichgewicht bei gegebenem Druck p und gegebener Temperatur ϑ charakteristische, aus der Energie U,

---

1) M. Planck, l. c. III. Capitel § 225. Die Definition der Grössen C_1, C_2 und φ ist hier eine etwas andere, hinsichtlich der Bestandtheile (1) und (2) mehr symmetrische. Da die Gleichung auch geschrieben werden kann

$$\left(\frac{\partial \log C_1}{\partial \vartheta}\right)_p = -\frac{r_1}{\varphi \vartheta^2},$$

so ist die obige Gleichung (1) als specieller Fall in ihr enthalten.

dem Volumen V und der Entropie S der Lösung zusammengesetzte Function des Zustandes bedeutet

$$\Phi = S - \frac{U + p\,V}{\vartheta}.$$

Während Φ von der absoluten Masse der Lösung abhängt, ist φ nur eine Function ihres inneren Zustandes (Druck, Temperatur und Zusammensetzung).

Betrachten wir jetzt ein anderes System aus denselben unabhängigen Bestandtheilen, bei welchem aber die Rollen der Bestandtheile vertauscht sind, sodass (2) das Lösungsmittel, (1) der gelöste Stoff ist. Dann gilt hierfür die der obigen entsprechende Gleichung

$$\left(\frac{\partial\,\vartheta'}{\partial\,C_1}\right)_{p'} = \frac{\varphi'}{r_2}\cdot\frac{\vartheta'^2}{C_2}.$$

Für den Fall des vollständig heterogenen Gleichgewichtes gelten beide Gleichungen gleichzeitig, ϑ' wird gleich ϑ, p gleich p, φ' gleich φ, und demgemäss bei Division der Gleichungen

$$\left(\frac{\partial\,\vartheta}{\partial\,C_2}\right)_p : \left(\frac{\partial\,\vartheta'}{\partial\,C_1}\right)_p = \frac{r_2}{r_1}\cdot\frac{C_2}{C_1} = \frac{r_2}{r_1}\frac{M_2}{M_1},$$

oder auch, da $C_1 + C_2 = 1$,

$$\left(\frac{\partial\,\vartheta}{\partial\,C_2}\right)_p : \left(\frac{\partial\,\vartheta'}{\partial\,C_2}\right)_p = -\frac{r_2}{r_1}\cdot\frac{M_2}{M_1}. \quad (3)$$ [1])

Bestimmt man also für das vollständig heterogene Gleichgewicht die Zusammensetzung der Lösung, und untersucht, wie in der Nähe dieses dreifachen Punktes die Gleichgewichtstemperaturen mit der Concentration sich ändern, so erhält man daraus das *Verhältniss der Wärmetönungen*, unter welchen der Uebertritt der *einzelnen* Bestandtheile in die Lösung vor sich geht.

Andererseits kann man die Wärmetönung bei dem *gleichzeitigen* Uebertritt der beiden Bestandtheile in die Lösung bequem direct messen, da ja Concentrationsänderungen hier-

1) Die Gleichung kann auch geschrieben werden

$$\frac{\partial \log C_1}{\partial\,\vartheta} : \frac{\partial \log C_2}{\partial\,\vartheta'} = r_1 : r_2$$

vgl. die Anmerkung auf voriger Seite).

bei nicht stattfinden. Bezeichnet man diese Wärmetönung, bezogen auf die Masseneinheit des Stoffes (1), mit r_{12}, so ist

$$r_{12} = r_1 + \frac{M_2}{M_1} r_2, \tag{4}$$

wo M_2/M_1 und r_{12} experimentell zu ermitteln sind.

Also hat man zur Bestimmung von r_1 und r_2 zwei Gleichungen, aus welchen diese Grössen sich in einfachster Weise berechnen lassen. Man kann nun diese Werthe vergleichen mit denjenigen, welche für die reinen Substanzen gelten; sind sie von diesen nicht sehr verschieden, so wird man, ohne merkliche Fehler befürchten zu müssen, den Unterschied gleichmässig auf das dazwischen liegende Temperatur- bez. Concentrationsgebiet vertheilen dürfen, und würde so in den Stand gesetzt, eine Prüfung der eingangs erwähnten Formel für stärker concentrirte Lösungen vorzunehmen.

Wir schliessen hieran einige Zahlenbeispiele.

1. Beim Siedepunkt gesättigte Natriumchloridlösung (unter Atmosphärendruck).

Bezieht man den Index 1 auf das Wasser, den Index 2 auf das Salz und bezeichnet mit ϑ die Siedetemperatur, mit ϑ' die Sättigungstemperatur, so ist in der Nähe des dreifachen Punktes Salzlösung, Salz, Wasserdampf (berechnet nach den Tabellen von Landolt und Börnstein)

$$\frac{\partial \log C_1}{\partial \vartheta} = -0{,}0292, \qquad \frac{\partial \log C_2}{\partial \vartheta'} = 0{,}00136.$$

Es folgt

$$\frac{r_1}{r_2} = -\frac{0{,}0292}{0{,}00136} = -21{,}4.$$

Dies ist also das Verhältniss der Verdampfungswärme der Masseneinheit Wasser zur Fällungswärme der Masseneinheit Natriumchlorid für eine unter dem Druck einer Atmosphäre beim Siedepunkte gesättigten Lösung von Natriumchlorid.

Für Salze, welche unter solchen Verhältnissen sich nicht stark lösen, wird r_1 nicht erheblich von dem für reines Wasser geltenden Werth abweichen. Würde man sich diese Annahme auch für die Lösung von Natriumchlorid erlauben, also $r_1 = 536$ Cal. setzen, so würde für die Fällungswärme von 1 g

Natriumchlorid aus der beim Siedepunkt gesättigten Lösung sich ergeben

$$-r_2 = 25 \text{ Cal.},$$

welcher Werth allerdings nur als sehr grobe Annäherung zu betrachten ist.

Ein genauerer Werth würde nach obigem zu gewinnen sein durch Messung der Wärmemenge, welche verbraucht wird bei der Verdampfung der gesättigten Lösung (unter gleichzeitiger Ausscheidung von Salz). Einen Näherungsausdruck für diese Wärmemenge, bezogen auf die Masseneinheit *Salz*, liefert bekanntlich die Kirchhoff'sche Formel

$$r_{12} = \frac{R}{m} \vartheta^2 \frac{d \log p}{d \vartheta},$$

wo m das Moleculargewicht des Dampfes und p den Dampfdruck der gesättigten und im Zustande der Sättigung verbleibenden Lösung bedeutet.

2. Eutektisches Gemenge von Nitrobenzol und Aethylenbromid.

Die Schmelzwärme reinen Nitrobenzols (Gefrierpunkt 5,56° C.) ist nach Petterson

$$r_1 = -22{,}3 \text{ Cal.},$$

diejenige reinen Aethylenbromids (Gefrierpunkt 9,71°) nach Eykman

$$r_2 = -13{,}2 \text{ Cal.},$$

ihr Verhältniss

$$\frac{r_2}{r_1} = 0{,}59.$$

Für das eutektische Gemenge beider Substanzen (Gefrierpunkt $-21{,}46°$) ergiebt sich[1])

$$\frac{\partial \log C_1}{\partial \vartheta} = 0{,}0368, \qquad \frac{\partial \log C_2}{\partial \vartheta'} = 0{,}0210,$$

woraus sich berechnet

$$\frac{r_2}{r_1} = \frac{0{,}0210}{0{,}0368} = 0{,}57.$$

Der Unterschied von dem obigen Werthe kann sehr wohl in einer Ungenauigkeit der Werthe von $\partial \log C_1 / \partial \vartheta$ und

1) Nach eigenen Beobachtungen, Inaug.-Diss. Berlin 1894 und Wied. Ann. **54.** p. 497. 1895.

$\partial \log C_2 / \partial \vartheta'$ begründet sein, lässt also keinen Schluss zu, ob das Verhältniss sich thatsächlich geändert hat.

Eine Bestimmung der ganzen Schmelzwärme des eutektischen Gemenges,

$$r_{12} = r_1 + \frac{M_2}{M_1} r_2,$$

würde zeigen, ob auch sie aus den für die reinen Substanzen geltenden Werthen von r_1 und r_2 sich angenähert berechnen lässt. Jedenfalls erscheint es nicht unwahrscheinlich bei der angenäherten Constanz des Verhältnisses r_2/r_1, dass die Werthe von r_1 und r_2 sich nur wenig geändert haben.

Setzen wir jetzt den Fall, die Gefrierwärme des Lösungsmittels ändere sich nicht merklich mit der Concentration (oder der Temperatur), so wird in der Gleichung (1) r eine Constante, r_0, und die Integration der Gleichung führt zu

$$\log c_0 = \frac{r_0}{R}\left(\frac{1}{\vartheta} - \frac{1}{\vartheta_0}\right), \tag{5}$$

wo ϑ_0 den Gefrierpunkt des reinen Lösungsmittels bedeutet.

Es möge in einigen speciellen Fällen ein Vergleich dieser Formel mit den Ergebnissen der Beobachtung[1]) vorgenommen werden. Betrachten wir zunächst die Lösungen von

1. Aethylenbromid in Naphtalin.

Naphtalin $C_{10}H_8 = 128$. $\vartheta_0 = 79{,}87 + 273 = 352{,}9$.

$$-\frac{r_0}{R} = 2264.$$

$\vartheta - 273$	c_0 beob.	c_0 ber.	$c_{0\,\text{ber.}} - c_{0\,\text{beob.}}$
79,87	1	1	
77,34	0,955	0,955	0,000
70,64	0,845	0,842	— 0,003
64,92	0,758	0,753	— 0,005
59,5	0,678	0,675	— 0,003
51,9	0,581	0,576	— 0,005
40,5	0,449	0,447	— 0,002
29,5	0,342	0,343	+ 0,001
16,6	0,241	0,246	+ 0,005
4,0	0,169	0,172	+ 0,003

1) A. Dahms, Wied. Ann. **54**. p. 497 u. 498. 1895.

Die Uebereinstimmung zwischen den beobachteten und den berechneten Werthen ist wohl als recht befriedigend zu bezeichnen. Die Gefrierpunktserniedrigung des Naphtalins durch Aethylenbromid oder, wie der gewöhnliche Sprachgebrauch lautet, die Löslichkeit des Naphtalins in Aethylenbromid wird also durch die Formel (5) in zufriedenstellender Weise dargestellt.

2. Aethlenbromid in Diphenylamin.

Diphenylamin $(C_6H_5)_2NH = 169$. $\vartheta_0 = 52{,}90 + 273 = 325{,}9$.

$$-\frac{r_0}{R} = 2170.$$

$\vartheta - 273$	c_0 beob.	c_0 ber.	$c_{0\,\text{ber.}} - c_{0\,\text{beob.}}$
52,90	1	1	
51,30	0,968	0,968	0,000
43,42	0,817	0,819	+ 0,002
35,7	0,689	0,690	+ 0,001
29,4	0,593	0,596	+ 0,003
17,0	0,436	0,438	+ 0,002
7,1	0,336	0,336	0,000
— 0,4	0,275	0,272	— 0,003
— 3,7	0,251	0,247	— 0,004

Die Unterschiede zwischen den gemessenen und den errechneten Werthen sind hier noch geringer als in dem vorigen Falle, und liegen durchaus im Bereiche der Beobachtungsfehler. Der Gang der Abweichungen ist übrigens der entgegengesetzte als in dem vorigen Falle.

3. Benzol in Diphenylamin.

Da, wie früher gezeigt [1]), die Gefriercurve des Diphenylamins in der Combination mit Benzol fast vollständig zusammenfällt mit der für den vorigen Fall erhaltenen, so wird auch die Löslichkeit des Diphenylamins in Benzol durch dieselbe Formel mit denselben Constanten dargestellt wie diejenige des Diphenylamins in Aethylenbromid.

1) A. Dahms, l. c. p. 517—519.

4. Diphenylamin in Aethylenbromid.

Aethylenbromid $C_2H_4Br_2 = 188$. $\vartheta_0 = 9{,}73 + 273 = 282{,}7$.

$$-\frac{r_0}{R} = 1352.$$

$\vartheta - 273$	c_0 beob.	c_0 ber.	$c_{0\,\text{ber.}} - c_{0\,\text{beob.}}$
9,73	1	1	
9,38	0,994	0,994	0,000
8,26	0,977	0,975	— 0,002
6,75	0,953	0,950	— 0,003
3,81	0,905	0,903	— 0,002
— 0,28	0,839	0,839	0,000
— 3,0	0,795	0,798	+ 0,003
— 5,9	0,749	0,756	+ 0,007

Der letzte Werth, welcher einer bereits übersättigten Lösung entspricht, fällt merklich heraus; der Gang der Abweichungen ist derselbe wie bei der Gefrierpunktserniedrigung des Naphtalins durch Aethylenbromid.

Diese Beispiele mögen genügen, um zu zeigen, dass die Formel (5)

$$\log c_0 = \frac{r_0}{R}\left(\frac{1}{\vartheta} - \frac{1}{\vartheta_0}\right)$$

in vielen Fällen geeignet erscheint, die Gefrierpunktserniedrigung eines Stoffes durch einen anderen oder seine Löslichkeit in diesen durch ein grösseres Concentrationsgebiet hindurch in befriedigender Weise darzustellen. Dagegen giebt es auch andere Fälle, in welchen die Formel sich den gemessenen Werthen nicht in genügender Weise anpasst. Es möge ein Blick geworfen werden auf die Gründe, welche diese Abweichungen bedingen mögen.

Zunächst ist die Formel abgeleitet aus der Differentialgleichung (1)

$$\left(\frac{\partial \log c_0}{\partial \vartheta}\right)_p = -\frac{r}{R\vartheta^2}$$

unter der Annahme, dass die Wärmetönung $-r$, welche das Ausfrieren oder Ausfällen des Lösungsmittels begleitet, merklich unabhängig sei von der Concentration der Lösung oder, was dasselbe besagt, unabhängig von der Temperatur,

bei welcher das Ausfrieren oder Ausfällen stattfindet. Dass diese Annahme in vielen Fällen nahe zutreffen wird, zeigt der oben gezogene Vergleich der unter dieser Annahme berechneten Werthe mit den gemessenen. Trifft sie dagegen nicht zu (wie z. B. wohl in allen Fällen, in welchen chemische Aenderungen, Dissociationen, Associationen etc. ins Spiel kommen), so wird man auch nicht erwarten können, dass die Formel zu brauchbaren Werthen führt. (Wie man zu einem Ueberblick über die Veränderlichkeit der Grösse r mit der Temperatur gelangen kann, ist im ersten Abschnitt dieser Arbeit gezeigt.)

Um eine Formel zu erhalten, welche sich den Beabachtungen noch besser anpasst, wird man r nicht constant, sondern variabel mit der Temperatur zu setzen haben, am einfachsten linear abhängig von der Temperaturdifferenz $\vartheta_0 - \vartheta$,

$$r = r_0 + \alpha(\vartheta_0 - \vartheta),$$

wo r_0 die moleculare Schmelzwärme des Lösungsmittels bedeutet (negativ). Bei Einführung dieses Ausdruckes in die Differentialformel und entsprechenden Vereinfachungen ergiebt sich als Näherungsausdruck

$$\log c_0 = \frac{r_0 + \frac{\alpha}{2}(\vartheta_0 - \vartheta)}{R}\left(\frac{1}{\vartheta} - \frac{1}{\vartheta_0}\right). \tag{6}$$

Unter gewissen vereinfachenden Annahmen sollte, wie man leicht erkennt, α identisch sein mit der *Differenz der Molecularwärmen des Lösungsmittels im flüssigen und im festen Zustande;* doch zeigt sich, dass in den seltensten Fällen genügende Uebereinstimmung zwischen beiden Werthen herrscht, weshalb hier nicht näher darauf eingegangen werden soll. Ueber die Ursachen, welche diese Unterschiede bedingen, ist bestimmtes wohl kaum auszusagen; offenbar macht sich in diesem Correctionsgliede bereits der Einfluss des gelösten Stoffes geltend.

Was nun die Formel

$$\left(\frac{\partial \log c_0}{\partial \vartheta}\right)_p = -\frac{r}{R\vartheta^2}$$

selbst betrifft, so liegen ihr folgende Annahmen zu Grunde:

1. Die Energie U und das Volumen V der Lösung sollen sich darstellen lassen durch Ausdrücke von der Form [1])

$$U = n_0 u_0 + n_1 u_1 + n_2 u_2 + \ldots,$$
$$V = n_0 v_0 + n_1 v_1 + n_2 v_2 + \ldots,$$

wo n_0, n_1, n_2, ... die Molecülzahlen der in der Lösung vorhandenen Molecülarten bedeuten, und die Grössen u_0, u_1, u_2, ..., sowie v_0, v_1, v_2, ... nur von Druck, Temperatur und der chemischen Natur der in der Lösung vorhandenen Molecülarten abhängen.

2. In der mit der Lösung im Gleichgewichte stehenden Phase soll in merklicher Menge nur das durch den Index 0 gekennzeichnete Lösungsmittel vertreten sein, oder in dem vorliegenden Falle: die Bildung fester Lösungen soll ausgeschlossen sein.[2])

Die Bedingung 1 kann auch dahin ausgedrückt werden, dass bei einer Verdünnung der Lösung durch Hinzufügung des Lösungsmittels, sofern chemische Aenderungen hierbei nicht in Betracht kommen, weder eine Volumenänderung noch eine Wärmetönung erfolgen darf. Die Bedingung 1 ist also sicher erfüllt für Lösungen solcher Stoffe, welche bei ihrer Mischung in jeder Weise sich indifferent verhalten, sie mögen im übrigen so concentrirt sein wie sie wollen. Es bezeichnen dann in den obigen Ausdrücken v_0, v_1, ... die Molecularvolumina und u_0, u_1, ... die Molecularenergien der in der Lösung vertretenen Bestandtheile. Beachten wir, dass diese Annahme in den obigen Beispielen nahe erfüllt sein wird, so erklärt sich die dort gefundene gute Uebereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung. In allen Fällen, in welchen bei der Mischung der flüssigen Bestandtheile oder verschieden concentrirter Lösungen merkliche Volumenänderungen und Wärmetönungen auftreten, wird auch die Formel (1) versagen.

Sie wird ferner versagen, wenn im Widerspruch mit der Bedingung (2) nicht das reine Lösungsmittel, sondern eine feste Lösung ausfriert. Dies ist wahrscheinlich häufiger der Fall, als man gewöhnlich annimmt, principiell wird es sogar unter allen Umständen von der Theorie gefordert, insofern die Con-

1) M. Planck, l. c. § 253.
2) M. Planck, l. c. § 268.

centrationen sämmtlicher vorhandenen Molecülarten in sämmtlichen Phasen stets endlich sein müssen.[1]) Ist die Concentration des Lösungsmittels in der festen Phase merklich von 1 verschieden, so kann auch die Formel (1) nicht genügen. An ihre Stelle tritt dann die allgemeinere[2])

$$\left(\frac{\partial \log c_0}{\partial \vartheta}\right)_p - \frac{m_0}{m_0'}\left(\frac{\partial \log c_0'}{\partial \vartheta}\right)_p = -\frac{r}{R\vartheta^2},$$

wo m_0 das Moleculargewicht des durch den Index 0 bezeichneten Stoffes in der flüssigen, m_0' dasselbe in der festen Phase und c_0' die Concentration dieses Stoffes in der festen Phase bedeutet.

Eine der Formel (1) entsprechende Gleichung hat zuerst Le Chatelier[3]) aufgestellt; zur Berechnung der Lösungswärme r aus der Löslichkeit c_0 und ihrer Veränderlichkeit mit der Temperatur ist sie von van't Hoff benutzt worden. Für bezügliche freundliche Hinweise möchte ich hiermit Hrn. Dr. Wiedeburg meinen besten Dank aussprechen.

Leipzig, im Januar 1898.

---

1) M. Planck, l. c. § 259.
2) M. Planck, l. c. § 268.
3) Le Chatelier, Compt. rend. 100. p. 50. 1885.

(Eingegangen 28. Januar 1898.)

5. *Ueber nicht-umkehrbare Vorgänge III. Die Stellung der Wärme zu den anderen Energieformen; Gesetze der specifischen Wärme;* von O. Wiedeburg.

1. Im ersten Theile meiner Ausführungen[1]) habe ich schon darzulegen versucht, dass der Gegensatz, in dem nach ziemlich allgemeiner Ueberzeugung die Wärme zu den anderen Energieformen stehen soll, als ein durch die historische Entwickelung der Wärmelehre unberechtigerweise herbeigeführter anzusehen ist. Es liegt mir ob, diese meine Behauptung noch näher zu begründen, und dazu bietet sich jetzt die Möglichkeit, nachdem ich inzwischen[2]) den Zusammenhang zwischen den verschiedenartigen Grundgleichungen meiner Theorie erörtert habe, die ich anfangs unabhängig voneinander aufstellte.

Im Folgenden soll also nachgewiesen werden, dass man die Wärmeerscheinungen mit Hülfe von Begriffen und Sätzen behandeln und darstellen kann, die den auf anderen Gebieten benutzten vollkommen gleichartig und gleichwerthig sind.[3])

Zwei Kategorien von Begriffen sind es, um die es sich hier vor allem handelt, die Quantitätsgrössen einerseits, die Energiegrössen andererseits, und nach meiner Meinung hat die formale Wärmelehre ihre gegenwärtige besondere Gestalt gerade dadurch erhalten, dass die genannten Begriffsarten bei ihrer Anwendung auf die thermischen Erscheinungen nicht genügend auseinander gehalten bez. miteinander verwechselt wurden: Es war durchaus berechtigt, wenn die alte, vor Aufstellung des allgemeinen Energieprincipes ausgebildete Wärmetheorie eine Grösse in den Mittelpunkt ihrer Betrachtungen stellte, die als *Quantitätsgrösse* zu bezeichnen ist mit all' den

1) O. Wiedeburg, Wied. Ann. **61.** p. 705. 1897 (als I citirt).

2) O. Wiedeburg, Wied. Ann. **62.** p. 652. 1897 (als II citirt).

3) Das Folgende bringt also eine nähere Ausführung des letzten Abschnittes meines Aufsatzes I, wie ich sie schon auf der Naturforscherversammlung in Braunschweig zu geben versuchte, verbunden mit Schlüssen über die Gesetze der specifischen Wärme.

charakteristischen Eigenschaften, die diesen Grössen auf anderen Gebieten zukommen. Deren Benennung „Wärmemenge" übertrug nun die werdende Thermodynamik auf die von ihr selbst neu eingeführte *Energiegrösse*, und sie sah sich darum bald zu der Folgerung gedrängt, dass die „Wärmemenge" gar nicht die ihr bisher zugeschriebenen Eigenschaften, der Constanz insbesondere, besitze. Als dann Clausius bei seiner vollständigen Formulirung des „zweite Hauptsatzes" die „Entropie" einführte, war es ihm gewissermaassen beschieden, die thermische Quantitätsgrösse wieder zu entdecken, die sich nun freilich die Beilegung neuer Attribute gefallen lassen musste.

2. Die alte, insbesondere durch die Namen Black und Fourier gekennzeichnete Wärmetheorie betrachtete die thermischen Erscheinungen *für sich allein*, ohne bei ihrer formalen Behandlung auf irgend welchen Zusammenhang mit andersartigen Vorgängen Rücksicht zu nehmen. Nur die Einführung der „latenten Wärme" bei Aggregatzustands-Aenderungen bedeutete einen ersten Schritt in dieser Richtung.[1]) Zum Aufbau einer solchen „reinen" Wärmetheorie genügten die Annahmen, dass einem Körper bei einer Temperaturänderung $d\vartheta$ eine „Wärmemenge" zugeführt werde:

$$dS = c\,d\vartheta, \tag{1}$$

wo S am besten als „Wärmeinhalt" des Körpers[2]) bezeichnet werden kann, dass also die gleichzeitigen Temperaturänderungen zweier einander berührender Körper beim „blossen Uebergang" von Wärme miteinander verknüpft seien durch die Gleichung

$$c_1\,d\vartheta_1 + c_2\,d\vartheta_2 = 0, \tag{2}$$

dass ferner für den zeitlichen Verlauf der Erscheinung die Beziehung gelte:

$$dS_1 = -\,dS_2 = \lambda_{1,2}(\vartheta_2 - \vartheta_1)\,dt, \tag{3}$$

wo $\lambda_{1,2}$ eine von der Natur beider Körper abhängige positive Grösse, in dem besonderen Falle, wo diese gleichartig, das „Wärmeleitvermögen" des betreffenden Körpers.

---

1) E. Mach, Principien der Wärmelehre p. 194. 1896.

2) Für diese Grösse benutze ich absichtlich von Anfang an den Buchstaben S, der für die Clausius'sche Entropie gebräuchlich ist, weil sich die Identität beider Grössen ergeben wird.

Die Vorstellung von der Constanz des gesammten Wärmeinhaltes:

$$d(S_1 + S_2) = 0 \tag{4}$$

war dabei wesentlich, ohne dass man eigentlich Veranlassung gehabt hätte, der Grösse S eine mehr als rein formale Bedeutung zuzuschreiben.

Von den Grössen c und λ erkannte man bald, dass sie selbst als (unbekannte) Functionen der Temperatur anzusehen seien, wenn die aufgestellten Gleichungen genügen sollten; um die im Folgenden darzulegende Auffassungsweise besser vorzubereiten, wollen wir lieber sagen: man erkannte, dass insbesondere der eine Ansatz:

$$c_1 d\vartheta_1 + c_2 d\vartheta_2 = 0 \tag{2}$$

mit constanten Factoren c zu ersetzen sei durch einen anderen:

$$C_1 d\vartheta_1 + C_2 d\vartheta_2 = 0, \tag{5}$$

wo die C Functionen der Temperatur.

3. Ueber eins muss man sich, wie ich schon hervorgehoben habe, klar sein, um das Verhältniss dieser „reinen" Wärmelehre zu der durch die weitere Entwickelung geschaffenen „mechanischen" Wärmetheorie richtig zu verstehen [1]): erstere beruhte auf einer consequenten Abstraction, indem sie eben nur thermische Vorgänge behandelte, nur mit rein thermischen Grössen rechnete, sie besass darum alle Vortheile, aber auch alle Nachtheile einer in sich und dadurch von anderen Theorien abgeschlossenen Theorie. Dass man es thatsächlich mit einem Nebeneinander von thermischen und andersartigen Vorgängen überall zu thun hat, dieser Standpunkt musste zur Geltung gebracht werden, wollte man in der Wärmelehre einen Schritt weiter kommen, und es ist nach meiner Ansicht charakteristisch für die moderne Wärmetheorie, dass selbst heute diese Ueberzeugung noch nicht consequent und überall zum Durchbruch gelangt ist.

Wollte man die Brücke finden, die da die Verbindung herstellt zwischen den oben angeführten thermischen Gleichungen und den Formeln der reinen Mechanik, der reinen Electricitätslehre etc., so musste man eine Begriffskategorie aufstellen, die

1) Vgl. dazu auch G. Kirchhoff, Vorl. über d. Theorie d. Wärme p. 4. 1894.

in gleicher Weise auf den verschiedenen, sonst getrennten Gebieten physikalischer Theorie zur Anwendung kommen konnte. Im Begriff der „Energiegrössen“ fand man, was zu suchen war, aber es wurde nun der Fehler gemacht, dass man den bisher schon benutzten, für sich allein stehenden, gewissermaassen seiner „Dimension“ nach unbestimmten Begriff der „Wärmemenge“ zu diesen Energiegrössen rechnen zu müssen glaubte. Die Versuche von Joule etc. brachten quantitativen Aufschluss über die nicht umkehrbare, stets positive Temperaturänderung, die bei allen, mit einem „Verlust“ von mechanischer (electrischer) Arbeit verbundenen Vorgängen der „Reibung“ auftritt: Zwischen Arbeitsverlust dA und Temperatursteigerung $d\vartheta$ ergab sich die Gleichung

$$\mathfrak{A} \cdot C\, d\vartheta = dA, \tag{6}$$

wo C dieselbe relativ gemessene Grösse, die beim Wärmeübergang zwischen dem betreffenden und irgend einem anderen Körper eine Rolle spielt, seine „Wärmecapacität“, und $\mathfrak{A}$ ein universeller Proportionalitätsfactor, das mechanische Wärmeäquivalent.

Man schloss daraus, die „Quantität der Wärme“ könne absolut vermehrt werden durch Aufwand von Arbeit, es könne also von einer Constanz des gesammten „Wärmeinhaltes“ nicht die Rede sein, diese Grösse gehöre zu den ineinander verwandelbaren Energiegrössen. Dass dieser Schluss unberechtigt war, das ist der Hauptpunkt, in dem ich eine von der gegenwärtig allgemeinen abweichende Ueberzeugung zu vertreten habe.

4. Wir haben uns zu fragen: verläuft der Vorgang der Wärmeübertragung, wie wir ihn bei der Mischungsmethode zur Vergleichung der „Wärmecapacitäten“ benutzen, wirklich so, wie es die ursprüngliche *reine* Wärmelehre hinstellt, dass nämlich die Gleichungen

$$dS_1 + dS_2 = 0, \tag{4}$$

$$dS_1 = c_1\, d\vartheta_1, \qquad dS_2 = c_2\, d\vartheta_2 \tag{1}$$

gelten, aus denen wir dann auf

$$c_1\, d\vartheta_1 + c_2\, d\vartheta_2 = 0 \tag{2}$$

schliessen? Und wenn nicht, wie haben wir diesen Ansatz abzuändern?

Nach der von mir vorgeschlagenen, ganz allgemeinen Darstellungsweise physikalischer Vorgänge gilt zwar die erste Gleichung, die $S_1 + S_2$ constant setzt, nicht aber die in zweiter Linie angeführten. An ihrer Stelle haben wir die allgemeinen Gleichungen für die Zustandsänderung eines Körpers zu verwenden, die da auch berücksichtigen, dass eine Temperaturänderung nicht nur durch einen Wärmeaustausch mit der Umgebung eintritt, sondern auch durch beliebige andere Vorgänge. Aus ihnen können wir leicht herleiten, welches Gesetz für den Temperaturausgleich zwischen zwei miteinander in Berührung gebrachten (gemischten) Körpern gilt: wir werden finden, dass es eine Gleichung zwischen *Energiegrössen* ist, die auf die Form gebracht werden kann:

$$C_1\, d\vartheta_1 + C_2\, d\vartheta_2 = 0, \tag{5}$$

wo die beiden C als Functionen des Zustandes der Körper, ihrer Temperatur etc., zu betrachten sind, die auch dann auftreten, wenn wir die nicht-umkehrbaren Wärmeentwickelungen berechnen.

Das Product $C\,d\vartheta$ aus „Wärmecapacität" und Temperaturänderung ist gar nicht identisch mit dem Product $c\,d\vartheta$, das bei der alten Black-Fourier'schen Quantitätsvorstellung eine Rolle spielt, und deshalb ist es falsch zu schliessen, dass die alte „Wärmemenge" S als Energiegrösse zu behandeln ist.

Um den eben erwähnten Nachweis zu liefern, kann ich mich unmittelbar auf das beziehen, was ich im zweiten Theile meiner Ausführungen entwickelt habe. Wir wollen die Betrachtungen zunächst wieder beschränken auf den Fall, wo für die beiden Körper, die miteinander in Temperaturausgleich treten, nur noch eine bestimmte andere Zustandsseite zu berücksichtigen ist, wo das System der Zustandsgleichungen also lautet[1]):

$$\begin{cases} c_\vartheta\, d\vartheta = dS - \varkappa_S \left(\dfrac{dS}{dt}\right)^2 dt + g_{\vartheta,M}\, dM + \gamma_{\vartheta,M} \left(\dfrac{dM}{dt}\right)^2 dt, \\ c_J\, dJ = dM - \varkappa_M \left(\dfrac{dM}{dt}\right)^2 dt + g_{J,S}\, dS + \gamma_{J,S} \left(\dfrac{dS}{dt}\right)^2 dt, \end{cases} \tag{7}$$

es gilt in dieser Form für jeden der beiden Körper; die Constanten ebenso wie die Variabeln ϑ, S, J, M wären durch die

1) II. p. 657.

Indices 1 und 2 zu unterscheiden. Bei Einführung der Reciprocitätsconstanten $r_{M,S}$ durch die Beziehungen:

$$(8) \qquad g_{J,S} = -c_J r_{M,S}, \qquad g_{\vartheta,M} = -c_\vartheta r_{M,S}$$

ergiebt sich nun, wie ich l. c. nachgewiesen habe[1]), aus diesem Systeme der Zustandsgleichungen die allgemeine Energiegleichung in der Form:

$$(9) \qquad dE = J\,dM + \vartheta\,dS + W_M\left(\frac{dM}{dt}\right)^2 dt + W_S\left(\frac{dS}{dt}\right)^2 dt$$

für jeden der beiden Körper.

Die Gesetze für die gegenseitige Beeinflussung der beiden, die uns hier interessirt, können wir nach dem, was ich schon ausgeführt[2]), direct erhalten durch die Annahmen:

$$(10) \qquad dM_1 = -dM_2, \qquad dS_1 = -dS_2, \qquad dE_1 = -dE_2,$$

die einerseits jede der beiden Quantitätsgrössen-Summen, andererseits die „Gesammtenergie" des als Ganzes abgeschlossen gedachten Systemes constant setzen.

Wenn wir den Temperaturausgleich nicht nach seinem zeitlichen Verlaufe, sondern nur nach seinem Endergebnisse in Betracht zu ziehen haben, so genügt es, die letzte der angeführten Gleichungen zu benutzen:

$$(10\,c) \qquad dE_1 = -dE_2;$$

in diese Energiegleichung haben wir nur den Ausdruck für jedes E einzusetzen; wir haben für jeden der beiden Körper[3]):

$$(11) \qquad dE = \nu\left(c_\vartheta\,\vartheta\,d\vartheta + c_\vartheta c_J r_{M,S}(J\,d\vartheta + \vartheta\,dJ) + c_J J\,dJ\right),$$

wo

$$\frac{1}{\nu} = 1 - c_\vartheta c_J r^2_{M,S},$$

oder also:

$$(12) \qquad dE = \mathfrak{A}\,C\,d\vartheta,$$

wenn wir setzen:

$$(13) \qquad \mathfrak{A}\,.\,C = \nu\left(c_\vartheta\,\vartheta + c_\vartheta c_J r_{M,S}\left(J + \vartheta\frac{dJ}{d\vartheta}\right) + c_J\frac{dJ}{d\vartheta}\right),$$

wo C eine mit Hülfe der Körperconstanten zu bildende Zustandsfunction und $\mathfrak{A}$ ein universeller Factor, der die Ein-

1) II. p. 658
2) II. p. 653.
3) II. p. 658.

führung eines beliebigen relativen Maasssystemes für die C gestattet.

Darnach können wir den Temperaturausgleich behandeln auf Grund der Gleichung:

$$C_1 \, d\vartheta_1 = - C_2 \, d\vartheta_2 , \tag{5}$$

wie wir es thatsächlich bei Berechnung der Mischungsversuche thun, nachdem wir durch Correctionen wegen Wärmeverlust an die Umgebung den Vorgang auf ein abgeschlossenes System reducirt haben.

5. Der Beweis für das, was ich oben sagte, ist damit geliefert. Wir dürfen und müssen auch für die thermische Quantitätsgrösse (S) das „Erhaltungsgesetz" als unbedingt gültig benutzen; wir müssen aber weiter uns darüber klar sein, dass Gleichungen zwischen *Energiegrössen* in Anwendung zu bringen sind, wenn es sich um eine Verkettung zwischen thermischen und irgend andersartigen Vorgängen handelt; und in concreten Fällen trifft dies immer zu, so auch bei der sogenannten blossen Wärmeübertragung zwischen gemischten Körpern.

Wir sind gar nicht im Stande, in Gemässheit des alten, für die reine Wärmelehre charakteristischen Ansatzes:

$$c_1 \, d\vartheta_1 + c_2 \, d\vartheta_2 = 0 \tag{2}$$

die „Wärmeübergangserscheinungen" zu beobachten und zu berechnen; sie spielen sich thatsächlich nach einer allgemeineren Gleichung ab, die sich auf Grössen ganz anderer Dimension als (2) bezieht, auf Energiegrössen nämlich und nur durch eine mehr äusserliche Umformung auf die zu (2) analoge Gestalt

$$C_1 \, d\vartheta_1 + C_2 \, d\vartheta_2 = 0 \tag{5}$$

gebracht werden kann.

Anstatt eines der verschiedenen Gesetze von der Constanz der Quantitätsgrössen-Summen (speciell der thermischen nämlich) müssen wir das Gesetz von der Constanz der Gesammtenergie zu Grunde legen, das jenen Gesetzen gegenüber gewissermaassen ein Erhaltungsgesetz höherer Ordnung ist.

Es ist interessant zu sehen, wie die alte Quantitätsvorstellung mit ihrem Erhaltungsgesetz noch nachwirkte, als man in der Wärmelehre die früher stets benutzte Quantitätsgrösse zu Gunsten des Energiebegriffes beiseite geschoben hatte. Im

Gegensatz zu allen anderen Energieformen soll die „thermische Energie" eine Uebertragung von einem Körper auf einen anderen erfahren können ohne Aenderung ihrer Quantität, ohne Umformung in andere Energiearten. Aus dem obigen ergiebt sich, dass man zu dieser angeblichen Besonderheit der Wärme nur dadurch kommt, dass man die thatsächlich bestehende Energiegleichung für die gegenseitige Temperaturbeeinflussung in Analogie mit der in der reinen Wärmelehre gültigen Gleichung (2) in der Form (5) schreibt, und dabei $C d \vartheta$ als thermische Energiegrösse *bezeichnet*, während es doch lediglich Differential der Gesammtenergie ist, die natürlich für beide Körper zusammen constant bleibt.

Wenn wir in dieser Weise vorgehen, so heisst das thatsächlich weiter nichts, als dass wir die Aenderung der Temperatur, weil sie uns besonders auffällig und leicht messbar entgegentritt, vor der aller anderen Intensitätsgrössen berücksichtigen. Von letzteren sagen wir dann wohl, dass sie sich „selbstverständlich" mit der Temperatur auch ändern, aber nur „secundär". Es geschieht auf Grund einer einseitigen Betrachtung der gleichzeitigen und eigentlich gleichberechtigten Vorgänge, wenn wir, wie es Gleichung (12) darstellt, den Begriff der Wärmecapacität einführen.

6. Aber er ist wenigstens folgerichtig eingeführt: wir benutzen ihn auch da, wo wir ausdrücklich eine Beziehung zwischen thermischen Grössen und solchen, die sich auf andere Zustandsseiten (mechanische, electrische) beziehen, herzustellen suchen, um darnach das mechanische Wärmeäquivalent zu berechnen. Wollen wir zu dem Zwecke die nicht-umkehrbare Wärmeentwickelung bei Reibungsvorgängen benutzen, so nehmen wir an, dass diese adiabatisch ohne Wärmeaustausch mit der Umgebung, also, nach der hier vertretenen Auffassung, sodass $d S = 0$ ist, verlaufen, bez. reduciren sie durch Correctionen auf diesen Fall. Gleichung (9) liefert dann, wenn wieder C eingeführt wird:

$$\mathfrak{A}\, C d \vartheta = J d M + W_M \frac{d M}{d t} d M; \tag{14}$$

ist nun für die von aussen zugeführte, durch J und M gekennzeichnete Arbeitsart die Widerstandsgrösse der Umgebung gegen

die des Körpers selbst (W_M) zu vernachlässigen, so haben wir nach dem Intensitätsgesetz:

$$W_M \frac{d\,M}{d\,t} = J_a - J, \tag{15}$$

wenn J_a die betreffende äussere Intensität, die etwa constant gehalten wird, bezeichnet, und darnach schliesslich

$$\mathfrak{A}\,C\,d\,\vartheta = J_a\,d\,M \tag{16}$$

zur Berechnung der Constanten $\mathfrak{A}$, wenn C (durch Mischungsversuche) im relativen Maasse bekannt ist, oder umgekehrt.

Durch diese Gleichung wird also mit Hülfe der Wärmecapacität C und des mechanischen Wärmeäquivalentes $\mathfrak{A}$ die unter Aufwand und Verlust von äusserer Arbeit zu erzielende „Wärmeentwickelung" formulirt.

Wie steht es nun im entgegengesetzten Falle, wo unter Aufwand von Wärme Arbeit gewonnen wird?

Anknüpfend an die periodisch arbeitenden Maschinen der technischen Praxis hat ja zuerst Carnot das Problem unter Betrachtung eines Kreisprocesses behandelt für den idealen Fall umkehrbarer Vorgänge.

Ich habe früher schon kurz darauf hingewiesen, wie nach meiner Meinung seine Schlussweise hätte weitergeführt werden können und sollen. Auch er verwendet die alte thermische Quantitätsgrösse; eine gewisse „Wärmemenge" $\mathfrak{S}$ wird vom arbeitenden Körper einem Reservoir bestimmter Temperatur entnommen und diese selbe Wärmemenge dann an ein anderes Reservoir von einer, sagen wir unendlich wenig, niedrigeren Temperatur wieder abgegeben. Sein Schluss ist dann der, dass das Verhältniss der bei einem solchen „Fall" der Wärmemenge $\mathfrak{S}$ gewonnenen Arbeit $d\,A$ zu $\mathfrak{S}$ nur von den beiden Temperaturen abhänge; es ist also etwa zu schreiben:

$$\frac{d\,A}{\mathfrak{S}} = \frac{d\,\vartheta}{f(\vartheta)}. \tag{17}$$

Um die Bestimmung dieser universellen Carnot'schen Function $f(\vartheta)$ handelt es sich bei den an Carnot anknüpfenden Erörterungen von Clapeyron, W. Thomson und Clausius.

Auf rein empirischem Wege suchte Clapeyron sie zu er-

mitteln durch Anwendung der obigen Gleichung insbesondere auf das Verhalten der Dämpfe.[1])

Hier entspricht einer Aenderung der Siedetemperatur um $d\vartheta$ eine Aenderung des Druckes um dp, ferner dem Entstehen der Dampfmenge dx eine Volumzunahme ωdx und eine „Wärmezufuhr" $l dx$ im ursprünglichen von Black und Carnot verwendeten Sinne einer Quantitätsgrösse, in *dem* Sinne nämlich, dass für ein Gemisch aus Flüssigkeit und Dampf Gleichung (1) zu erweitern ist auf:

$$dS = c\,d\vartheta + l\,dx; \tag{18}$$

darnach ist also $dA = \omega x dp$, $\mathfrak{S} = lx$, mithin:

$$\frac{1}{f(\vartheta)} = \frac{\omega}{l}\frac{dp}{d\vartheta}. \tag{19}$$

Der Fehler, den nun nach meiner Auffassung Clapeyron bei der zahlenmässigen Behandlung dieser Gleichung macht, besteht darin, dass er die calorimetrische Beobachtung der Aggregatzustandsänderung durch eine Gleichung zwischen Quantitätsgrössen vollständig und streng dargestellt glaubt, derart, dass zu Gleichung (18) die auf die Calorimeterflüssigkeit bezügliche Gleichung

$$dS_a = c_a\,d\vartheta_a \tag{1a}$$

hinzutritt und beide auf Grund von

$$dS + dS_a = 0 \tag{4a}$$

vereinigt werden.

Thatsächlich haben wir es auch bei solcher Bestimmung von „latenten Wärmen" nicht mit einem rein thermischen Vorgang zu thun, insbesondere auch was die Calorimeterflüssigkeit betrifft, sondern mit einem aus gleichzeitigen Aenderungen verschiedener Zustandsseiten gemischten, auf den deshalb die allgemeine Energiegleichung Anwendung zu finden hat.

Was wir unter dem Namen „latente Wärme" berechnen, ist nicht die von Carnot gemeinte Grösse $l dx$ von der Dimension einer thermischen Quantitätsgrösse, sondern eine andere, $L dx$, von der Dimension einer Energiegrösse. Es handelt sich also darum, die Beziehung zwischen l und L erst zu ermitteln und auf Grund derselben l durch L ausgedrückt in (19) einzusetzen. Hätte Clapeyron dies vermocht, so

1) Vgl. Mach, l. c. p. 232.

würde er $1/f(\vartheta)$ gleich einer universellen Constanten gefunden haben, gleich dem mechanischen Wärmeäquivalent $\mathfrak{A}$, wie wir bald sehen werden.

7. Die Erkenntniss, dass man es in den Calorimeterformeln thatsächlich mit einer Vergleichung von Energiegrössen zu thun hat, konnte man erst gewinnen, als man durch die Versuche von Joule etc. die Aequivalenz der Grössen $C\,d\,\vartheta$ mit Energiegrössen kennen gelernt hatte. Clausius machte die Anwendung davon auf Carnot's Kreisprocess, indem er diesen behandelte unter dem Gesichtspunkt des Ueberganges von *Energiegrössen* zwischen dem Körper und den Reservoiren.

Diejenige Grösse, die bei Clausius im Mittelpunkt der Erörterung steht, ist wieder eine rein thermische, gerade wie es Carnot's „Wärmemenge" $\mathfrak{S}$ war, aber eben eine thermische Grösse anderer Dimension, diejenige Theiländerung der Gesammtenergie E des Körpers, die speciell äusserer thermischer Beeinflussung entspricht, die „Energiezufuhr thermischer Art" Q, die nun von $\mathfrak{S}$ den Namen „Wärmezufuhr" entlehnt, trotz ihrer wesentlich anderen Eigenschaften. Insbesondere ist im Gegensatz zu $d\,S$ ihr Element $d\,Q$ nicht als Differential anzusehen.

Aber gerade wie man es früher für $d\,S$ gethan, wird nun für $d\,Q$ ein abstracter Vorgang rein thermischer Uebertragung construirt, und auch für diesen der Satz benutzt, dass er mit positivem Sinne nur in der Richtung von höherer zu tieferer Temperatur möglich ist[1]): „Die Wärme kann nicht von selbst von einem kälteren zu einem wärmeren Körper übergehen."

Unter Zuziehung der speciell an den Gasen gewonnenen Erfahrung ergiebt sich dann im Fall umkehrbarer Vorgänge die Darstellung des Elementes $d\,Q$ durch die vom absoluten Nullpunkt an gemessene Temperatur ϑ und das Differential einer von Clausius neu definirten, für das thermische Verhalten des betrachteten Körpers charakteristischen Zustandsgrösse S:

$$d\,Q = \vartheta\,.\,d\,S, \tag{20}$$

und darnach weiter die Energiegleichung des Körpers für umkehrbare Vorgänge in der Form:

$$d\,E = \vartheta\,d\,S + J\,d\,M. \tag{21}$$

1) Vgl. Gleichung (3).

Oben habe ich schon bemerkt, dass Clausius bei dieser seiner Definition der „Entropie" gewissermaassen die alte thermische „Quantitätsgrösse" wieder entdeckt habe; jetzt erst war eigentlich die Beziehung dieses früher in der Wärmelehre neben der Temperatur allein benutzten Begriffes zu dem inzwischen neu gewonnenen der Energie klar gelegt. Aber diese Beziehung und damit die Energiegleichung (21) würde sich auch ergeben haben, wenn man die alte rein thermische Formel

$$c_\vartheta \, d\vartheta = dS \tag{1}$$

und ebenso die für die „Kraft" J gültige ganz entsprechende Formel

$$c_J \, dJ = dM \tag{22}$$

erweitert hätte durch Hinzufügung von Gliedern, die die Wechselbeziehung der beiden Zustandsseiten, die thatsächlich stets vorhanden ist, zum Ausdruck bringen, sodass die obigen Gleichungen lauten:

$$\begin{cases} c_\vartheta \, d\vartheta = dS + g_{\vartheta, M} \, dM, \\ c_J \, dJ = dM + g_{J, S} \, dS; \end{cases} \tag{23}$$

nimmt man dann für diese enge Wechselbeziehung die Reciprocitätsgleichungen zwischen den Factoren als gültig an:

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial M} = \frac{g_{\vartheta, M}}{c_\vartheta} = \frac{\partial J}{\partial S} = \frac{g_{J, S}}{c_J}, \tag{24}$$

so ist dadurch die Energiegleichung (21) unmittelbar gegeben, und zugleich eine vollständige Uebereinstimmung im Verhalten der verschiedenen Energieformen hergestellt.

Umgekehrt hätten sich diese Reciprocitätsgleichungen und aus ihnen das System der Zustandsgleichungen in seiner Gestalt (23 u. 24) ergeben, wenn man die Annahme einer solchen Uebereinstimmung *zu Grunde gelegt* hätte, wenn Carnot den „Fall" seiner Wärmemenge auch darin dem Fall einer Wassermenge analog behandelt hätte, dass er die dadurch geleistete Arbeit der „Niveaudifferenz" proportional setzte, sodass $dA/\mathfrak{S} = d\vartheta$, also $\vartheta \, . \, \mathfrak{S}$ eine Grösse gleicher Dimension wie A.[1])

1) Danach liefert also die übliche Temperaturmessung mit dem Wasserstoffthermometer (dies Gas als Ersatz eines idealen genommen)

Der ganze Inhalt unserer „Thermodynamik umkehrbarer Vorgänge" ergiebt sich also auch, wenn wir die alte Quantitätsvorstellung auch auf dem Gebiet der Wärme streng festhalten und nur noch den allgemeinen, völlig symmetrischen Zusammenhang aller verschiedenartigen Zustandsseiten untereinander hinzunehmen.

Alle die Formeln, die auf Clausius' zweitem Hauptsatz beruhen und zu dessen Prüfung und Bestätigung dienen, sind ja weiter nichts als ein Ausdruck der erwähnten Reciprocitätsbeziehung in verschiedener Gestalt, wie sie z. B. Maxwell's vier thermodynamische Relationen darstellen. Dabei ist dann immer zu bedenken, dass wir bei calorimetrischen Messungen nur Grössen von der Dimension Q miteinander vergleichen und so in conventionellem relativen Maasse messen. In den gedachten Formeln, zu denen ja auch die von Clapeyron behandelte gehört, haben wir deshalb dS zu ersetzen durch dQ/ϑ, bez. durch $\mathfrak{A}\,dQ/\vartheta$, wenn im Gegensatz zu dQ die andere Energiegrösse $J\,dM$ in „mechanischem" Maass gemessen ist. So bieten uns denn diese Reciprocitätsformeln auch eine zweite Möglichkeit zur Berechnung des mechanischen Wärmeäquivalentes; sie ruht auf anderem Grunde, als die oben behandelte; äusserlich zeigt sich das auch schon darin, dass wir hier im Gegensatz zu dort die Temperatur in „absolutem" Werthe kennen müssen, um $\mathfrak{A}$ zu berechnen.

8. Eine in jedem Fall besonders zu behandelnde Frage bei solcher experimenteller „Prüfung des zweiten Hauptsatzes" ist es nun freilich, ob wir die dabei angenommenen streng umkehrbaren Vorgänge denn auch mit genügender Annäherung verwirklichen können. Denn thatsächlich verlaufen die Erscheinungen ja nicht nach den Gleichungen (23), sondern diese müssen durch Zufügung quadratischer Glieder zur Form (7) erweitert werden, um den wirklichen Verlauf darzustellen.

Dann ergiebt sich aus ihnen als eine Zusammenfassung

---

eine Scala, die die von W. Thomson (Phil. Mag. (3) **33.** p 313. 1848) bei seiner ersten Anregung einer absoluten Scala als wünschenswerth bezeichnete Eigenschaft thatsächlich besitzt: dass nämlich der „Fall" der Wärmeeinheit um einen Grad in jedem Theil der Scala dieselbe Arbeitsmenge (die Einheit) liefert; man muss nur „Wärmemenge" im alten Sinne verstehen.

ihres Inhaltes die Energiegleichung des Körpers in ihrer allgemeinen Form[1]):

$$(9) \qquad dE = \vartheta\, dS + W_S \left(\frac{dS}{dt}\right)^2 dt + J\, dM + W_M \left(\frac{dM}{dt}\right)^2 dt.$$

Zerlegen wir auch hier das Differential dE in Theile, die jeder der Aenderung einer einzelnen bestimmten Zustandsseite entsprechen, so bekommen wir für die „thermische Energiezufuhr"

$$(25) \qquad dQ = \vartheta\, dS + W_S \left(\frac{dS}{dt}\right)^2 dt;$$

sie ist auf solche Weise dargestellt durch Grössen, die sich sämmtlich auf den Körper selbst beziehen; wenden wir die Relationen von der Form (10) an, die die Verbindung zwischen den Vorgängen im Körper und denen in seiner Umgebung herstellen, bezeichnen dabei die auf letztere bezüglichen Grössen mit dem Index a, so ergiebt sich aus

$$(10a) \qquad dS_a = -dS, \quad dM_a = -dM, \quad dE_a = -dE$$

und der zu (9) ganz analogen Energiegleichung der Umgebung für das Wärmeelement dQ die Darstellung:

$$(26) \qquad dQ = \vartheta_a\, dS - W_{S_a} \left(\frac{dS}{dt}\right)^2 dt$$

und für die Energiegleichung selbst:

$$(27) \qquad dE = \vartheta_a\, dS - W_{S_a} \left(\frac{dS}{dt}\right)^2 dt + J_a\, dM - W_{M_a} \left(\frac{dM}{dt}\right)^2 dt,$$

oder abgekürzt:

$$(27a) \qquad dE < \vartheta_a\, dS + J_a\, dM.$$

Gleichung (26) stellt, wie ich schon ausgeführt habe, in vollständiger und präciser Form den Inhalt des „zweiten Hauptsatzes" dar, wie ihn Clausius für den allgemeinen Fall wiedergab durch $dQ < \vartheta_a\, dS$.

Auch was diese Darstellung des Energieelementes anlangt, hat also die Wärme keine Besonderheit den anderen

1) Warum Hr. Planck (Situngsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin p. 57. 1897) sagt, das Princip der Erhaltung der Energie verlange, „dass alle Vorgänge der Natur sich in letzter Linie auflösen lassen in sogenannte conservative Wirkungen", dass nichtconservative Wirkungen, wie die Reibung etc., das Energieprincip „nicht selbständig befriedigen", ist mir nicht recht verständlich.

Energieformen gegenüber; denn für eine beliebige solche ergiebt sich ganz entsprechend:

$$(28) \qquad d\,e = J_a\,d\,M - W_{M_a}\left(\frac{d\,M}{d\,t}\right)^2 d\,t.$$

Wir gewinnen in diesen Gleichungen die Grundlagen, somit auch die Folgerungen, also den ganzen Inhalt der heutigen Thermodynamik, trotzdem wir an der alten Quantitätsvorstellung festhalten, nur indem wir die Beziehungen zwischen der Wärme und den anderen physikalischen Agentien mannichfaltiger und enger gestalten. Wir stellen dadurch auch eine directe Verbindung her zwischen denjenigen Theilen der Wärmelehre, die heute in der Thermodynamik einerseits und in Fourier's Theorie andererseits ziemlich getrennt voneinander behandelt werden.

Zugleich wird uns diejenige Grösse, deren Bedeutung sich in der modernen Thermodynamik dem Verständnisse am schwersten erschliesst, weil sie auf rein mathematischen Umwegen definirt wird, die „Entropie", soviel vertrauter, wenn wir sie mit dem *alten* Begriff des „Wärmeinhaltes" identificiren dürfen. Diesen Namen wird man wohl am einfachsten der Grösse S belassen, während für die Grössen Q wohl die ausführliche Bezeichnung „thermische Energiezufuhr", genauer noch: „die einer thermischen Einwirkung von aussen ($d\,S$) entsprechende Energiezufuhr"[1]), am ehesten angebracht ist.

Soll der klassische Ausdruck „Entropie" nicht verschwinden, so kann man ihn, wie das A. v. Oettingen[2]) schon einmal vorgeschlagen hat, benutzen, um die *Maasseinheit* des Wärmeinhaltes S darnach zu benennen. Es würde also von den thermischen Grössen S in „Entropien", Q in „Calorien" gemessen werden.[3])

9. Was die angebliche Vermehrung der Grösse S bei nicht-umkehrbaren Vorgängen in einem abgeschlossenen System betrifft, so ergiebt sich, wie ich auch schon hervorgehoben habe, aus Gleichung (26) direct die Unhaltbarkeit dieses Satzes.

1) I. p. 722.

2) A. v. Oettingen, Mem. St. Petersburg (7) **32.** p. 43. 1885.

3) Den Grössen S und Q würden Carnot's calorique und chaleur entsprechen, wenn diese Begriffe streng voneinander getrennt wären (vgl. Ostwald's Anmerkung in Klassiker d. exacten Wissensch. Nr. 37. p. 70).

Das sogenannte adiabatische Verhalten eines Körpers gegen seine Umgebung ist durch $dQ = 0$ und $dS = 0$ gleich gut gekennzeichnet. Man beachte auch noch eins: Der gegenwärtig angenommene Unterschied im Verhalten der Wärme den anderen Energieformen gegenüber tritt in zweierlei Beziehung hervor; einerseits soll für die Wärme die Quantitätsgrössensumme eines abgeschlossenen Systemes *nicht* durchweg *constant* bleiben, sondern wachsen, andererseits deutet man die Gleichung

$$C_1 d\vartheta_1 = - C_2 d\vartheta_2 \tag{5}$$

dahin, dass bei der Wärme, wiederum im Gegensatz zu allen anderen Energiearten, ein blosser Uebergang einer Energiemenge *ohne Umwandlung*, d. h. in Form eines rein thermischen Vorganges stattfinden könne. Muss nicht schon dieser doppelte Gegensatz den Verdacht erwecken, dass es sich hier im Grunde um eine Vermengung von Begriffen handelt, wie ich das oben näher dargelegt habe?

Die Lage der Wärmetheorie in der Zeit nach Aufstellung des Energieprincipes, jedoch vor Clausius' Arbeiten charakterisirt Mach[1]) dadurch, dass er als das damals zu lösende Problem hinstellt: „Verhält sich die Wärme bei der Arbeitsleistung wie das Wasser auf einer Mühle, welches nach gethaner Arbeit noch vorhanden ist, nur auf einem tieferen Niveau? Oder verhält sich die Wärme wie die Kohle, die beim Heizen der arbeitenden Dampfmaschine verbraucht wird?" Clausius' Theorie führte zu dem Schlusse, dass beide Ansichten zugleich gültig seien. In einem anderen Sinne kommen wir bei der hier entwickelten Auffassung zu derselben Lösung des Problems: Wir können *eine* thermische Grösse angeben, nämlich S, die sich bei den Arbeitsleistungen „wie das Wasser", eine andere, nämlich Q, die sich „wie die Kohle" verhält.

Setzen wir umgekehrt den Fall, man wäre sich darüber klar, dass in der theoretischen Behandlung der thermischen Erscheinungen die zwei verschiedenen Grössen S und Q eine in mancher Beziehung ähnliche Rolle spielen, so könnte man wohl die Frage aufwerfen, welche von beiden dann als „Quantität der Wärme", als „Wärmemenge" zu bezeichnen sei.

1) Mach, l. c. p. 269.

Wie diese Frage zu beantworten ist, das hängt dann ganz von dem noch näher zu definirenden Sinn ab, in dem dieser Ausdruck gebraucht werden soll. Nach dem obigen können wir soviel sagen, dass der Gebrauch der Grösse S als Maass der „Wärmemenge" vollkommen ausreicht, sobald es sich um (fingirte) rein thermische Vorgänge handelt.

Wenn man unter diesem Gesichtspunkt die hier erörterten Fragen der Wärmetheorie betrachtet, so wird man unmittelbar an jenen Streit [1]) erinnert, der in der ersten Hälfte des vorigen Jahrhunderts zwischen Cartesianern einerseits, Leibniz und seinen Anhängern andererseits geführt wurde um die Frage, welche Grösse denn als Maass der „Kraft", genauer gesagt der Wirkungsfähigkeit eines bewegten Körpers, als „Quantität seiner Bewegung" anzusehen sei, ob das Product mv, wie Descartes, oder mv^2, wie Leibniz es wollte (bez. $mv^2/2$). Auch hier kommt es ganz darauf an, welche Erscheinungen man mit Hülfe einer „Quantität der Bewegung" darstellen will, und auch hier müssen wir, sobald die Beziehungen zwischen mechanischen Grössen und solchen anderer Art (elastischen, thermischen) berücksichtigt werden sollen, neben dem rein mechanischen Ausdruck mv — einer Quantitätsgrösse — Grössen allgemeinerer Dimension, Energiegrössen, zu Hülfe nehmen.

Gesetze der specifischen Wärme.

10. Nach unserer Auffassung ist die „Wärmecapacität" C eines Körpers definirt durch Gleichung (12) oder also, wenn wir für die Gesammtenergie ihren Werth einführen, durch die Gleichung

$$(29) \quad C d\vartheta = v c_\vartheta \vartheta d\vartheta + v c_\vartheta c_J r_{M,S} d(\vartheta J) + v c_J J dJ,$$

(wo gegen früher der „Umrechnungsfactor" $\mathfrak{A}$ weggelassen ist); sie erscheint also von vornherein als eine Grösse, die vom Zustand des Körpers, nämlich dessen Intensitäten ϑ und J, und der Art seiner Aenderung abhängt.

---

1) Vgl. Mach, Mechanik, 3. Aufl. p. 273; Rosenberger, Geschichte der Physik 2. p. 252.

Die absolute Bestimmung der Grösse C (bez. $\mathfrak{A}C$) auf Grund der Gleichung (16) setzt voraus, dass während der Beobachtung von $d\vartheta$ der betreffende Körper keine Wärme mit seiner Umgebung austauscht, und dass in der Umgebung keine Arbeit durch Widerstände verloren geht. Auch bei der blossen Vergleichung der C-Werthe von zwei Körpern auf Grund von (5) gilt die erste Voraussetzung für das aus beiden bestehende System, sowie die weitere, dass das System als Ganzes auch keinen *Arbeits*austausch mit seiner Umgebung erfährt (etwa infolge von Aenderungen des Gesammtvolumens). In Wirklichkeit müssen wir streng genommen wegen aller dieser Voraussetzungen Correctionen an den directen Beobachtungen anbringen.

Bezogen auf die Mengen*einheit* des betreffenden Körpers wird C als dessen *specifische Wärme* bezeichnet.

Gleichung (29), die wir auch in der Form

$$(30) \qquad C = \nu c_\vartheta \vartheta + \nu c_\vartheta c_J \nu_{M,S} J + (\nu c_\vartheta c_J r_{M,S} \vartheta + \nu c_J J) \frac{dJ}{d\vartheta}$$

schreiben können, bietet uns nun die Möglichkeit, die Abhängigkeit der specifischen Wärme vom Zustand des Körpers, z. B. von seiner Temperatur, näher zu erörtern.

Was wir aus den Beobachtungen thatsächlich zunächst berechnen, das ist nicht die Grösse C selbst, sondern die „mittlere specifische Wärme" zwischen Anfangs- und Endtemperatur (ϑ_A und ϑ_E), eine Grösse, die definirt ist durch die Gleichung:

$$(31) \qquad \mathfrak{C}_{A,E} = \frac{1}{\vartheta_E - \vartheta_A} \int_A^E C\, d\vartheta .$$

Für sie erhalten wir nach (30), wenn wir die Mittelwerthe der Variabeln ϑ und J im betreffenden Bereich und ihre schliesslichen Aenderungen einführen

$$(32) \qquad \mathfrak{C}_{A,E} = \nu c_\vartheta \vartheta_m + \nu c_\vartheta c_J r_{M,S} J_m + (\nu c_\vartheta c_J r_{M,S} \vartheta_m + \nu c_J J_m) \frac{\Delta J}{\Delta \vartheta},$$

der Gleichung (30) selbst ganz entsprechend. [1])

---

1) Der Quotient $dJ/d\vartheta$ bez. $\Delta J/\Delta\vartheta$ bedeutet das Verhältniss der gleichzeitigen Aenderungen von J und ϑ, das nach unseren Grund-

Besonders einfach würden nun die Verhältnisse liegen, wenn wir annehmen könnten, dass bei der Zustandsänderung, aus der wir die Grösse $\mathfrak{C}_{A,E}$ berechnen, die zweite Intensitätsgrösse des Körpers J, wenn auch nicht durchweg constant, doch schliesslich unverändert geblieben sei, sodass wir $\Delta J = 0$ zu setzen hätten; dann würde durch die Gleichung

$$\mathfrak{C}_{A,E} = v\, c_\vartheta\, \vartheta_m + r\, c_\vartheta\, c_J\, r_{M,S} J \tag{32a}$$

die mittlere specifische Wärme als Function der (mittleren) Intensitätswerthe dargestellt sein.

11. Wir haben bisher noch nicht angegeben, was unter der zweiten, neben der thermischen noch maassgebenden Zustandsseite zu denken sei, haben die concrete physikalische Bedeutung der Symbole J und M noch unerörtert gelassen und nur vorausgesetzt, dass neben ϑ und S diese Grössen J und M genügen, um den Zustand des Körpers zu beschreiben; wir wollen nun, um die Folgerungen unserer Theorie näher zu prüfen, wieder auf *den* Fall speciell näher eingehen, in dem letztere bereits zu Resultaten geführt hat; im zweiten Theile meiner Ausführungen habe ich gezeigt, dass sich die Gesetze der Widerstandsgrössen für reine feste *Metalle* in bemerkenswerther Uebereinstimmung mit der Erfahrung aus den Grundgleichungen meiner Theorie herleiten lassen.

Diese selben Grundgleichungen müssen uns im Verfolg der hier vertretenen Anschauung Aufschluss geben auch über das, was von der specifischen Wärme der Metalle (im reinen, festen Zustand) zu sagen ist.

Wir hatten früher diese Körper definirt als solche, bei denen drei Zustandsseiten in Betracht kommen, nämlich die thermische mit den Variabeln ϑ und S, die electrische mit φ und q und die der Cohäsion, für die wir die allgemeinen Variabeln J und M mit specieller Bedeutung beibehalten hatten. Darnach haben wir also, um die specifische Wärme der Metalle zu behandeln, die im Vorstehenden benutzte Grundlage zu erweitern, indem wir den Ausdruck für das Energiedifferential dE aufstellen für den Fall, dass die drei oben erwähnten Zustands-

---

gleichungen (II. p. 659, Gleichung (17)), ganz vom zeitlichen Verlauf des Vorganges abhängt; es ist also $dJ/d\vartheta$ nicht als blosser Differentialquotient anzusehen.

seiten nebeneinander zu berücksichtigen sind. Dieser Ausdruck ergiebt sich ohne weiteres bei derselben Umformung der Grundgleichungen, bei der wir die drei Widerstandsgrössen gewonnen haben.[1]) Wir erhalten, um gleich das Resultat anzuführen, als Erweiterung von Gleichung (11):

$$(33)\quad \begin{cases} dE = \nu\{c_\vartheta \lambda_\vartheta \vartheta\, d\vartheta + c_J \lambda_J J\, dJ + c_\varphi \lambda_\varphi \varphi\, d\varphi \\ \quad + c_\vartheta c_J \varrho_\varphi\, d(\vartheta J) + c_J c_\varphi \varrho_\vartheta\, d(J.\varphi) + c_\varphi c_\vartheta \varrho_J\, d(\varphi\vartheta)\}, \end{cases}$$

wo die Bedeutung von ν schon früher (l. c.) angegeben, und wo ferner auch

$$(35)\quad \begin{cases} \lambda_\vartheta = 1 - c_J c_\varphi r^2_{Mq}, \quad \lambda_J = 1 - c_\varphi c_\vartheta r^2_{qS}, \quad \lambda_\varphi = 1 - c_\vartheta c_J r^2_{SM}, \\ \varrho_\varphi = r_{M,S} + c_q r_{qM} r_{qS}, \quad \varrho_\vartheta = r_{Mq} + c_\vartheta r_{SM} r_{Sq}, \quad \varrho_J = r_{q,S} + c_J r_{Mq} r_{MS}, \end{cases}$$

abkürzende Bezeichnungen für Constantencombinationen sind.

Aus der allgemeinen Definition der Wärmecapacität bez. specifischen Wärme durch Gleichung (12) ergiebt sich nun für diese die Darstellung:

$$(35)\quad \begin{cases} C = \nu c_\vartheta \lambda_\vartheta \vartheta + \nu c_\vartheta c_J \varrho_\varphi J + \nu c_\varphi c_\vartheta \varrho_J \varphi \\ \quad + (\nu c_J \lambda_J J + \nu c_\vartheta c_J \varrho_\varphi \vartheta + \nu c_J c_\varphi \varrho_\vartheta \varphi) \dfrac{dJ}{d\vartheta} \\ \quad + (\nu c_\varphi \lambda_\varphi \varphi + \nu c_J c_\varphi \varrho_\vartheta J + \nu c_\varphi c_\vartheta \varrho_J \vartheta) \dfrac{d\varphi}{d\vartheta}. \end{cases}$$

Der Ausdruck für die mittlere specifische Wärme $\mathfrak{C}_{A,E}$ in einem bestimmten Temperaturintervall lässt sich darnach wieder ohne weiteres hinschreiben.

Machen wir nun die Annahme, dass es möglich ist, die beobachteten Vorgänge so zu leiten, dass der Härtegrad J und das absolute electrische Potential φ des Metalles keine (schliesslichen) Aenderungen, wenigstens keine merklichen, erfahren. Unter dieser mit aller nöthigen Reserve benutzten Annahme erhalten wir für die specifische Wärme eines Metalles bei der absoluten Temperatur ϑ:

$$(35\,a)\qquad C = \nu c_\vartheta \lambda_\vartheta . \vartheta + \nu c_\vartheta c_J \varrho_\varphi . J + \nu c_\vartheta c_\varphi \varrho_J . \varphi$$

und für die der mittleren Temperatur ϑ_m entsprechende mittlere specifische Wärme ebenso:

$$(36\,a)\qquad \mathfrak{C}_{A,E} = \nu c_\vartheta \lambda_\vartheta . \vartheta_m + \nu c_\vartheta c_J \varrho_\varphi J + \nu c_\vartheta c_\varphi \varrho_J . \varphi .$$

1) II. p. 665.

Führen wir die gewöhnliche Celsiustemperatur $t = \vartheta - a$, wo $a = 273$, ein, so bekommen wir darnach die Darstellung:

$$C = C_0 (1 + \beta t) \tag{37}$$

für die specifische Wärme als Function der *Temperatur* insbesondere, wieder unter der obigen Annahme, dass man bei Aenderung von ϑ die Intensitäten J und φ genügend unverändert erhalten kann.

Dabei gilt für den „Temperaturcoefficienten“:

$$\beta = \frac{1}{a + c_J \frac{\varrho_\varphi}{\lambda_\vartheta} J + c_\varphi \frac{\varrho_J}{\lambda_\vartheta} \varphi} . \tag{38}$$

Wir können diesen Ausdruck etwas einfacher gestalten, wenn wir wieder wie schon früher [1]) berücksichtigen, dass eine directe Wirkung der electrischen Vorgänge auf die Cohäsion offenbar nur in sehr geringem Maasse besteht, und dementsprechend in erster Annäherung setzen $r_{Mq} = 0$; dann wird:

$$\lambda_\vartheta = 1 , \quad \varrho_\varphi = r_{M,s} , \quad \varrho_J = r_{q,s}$$

und der Temperaturcoefficient der specifischen Wärme:

$$\beta = \frac{1}{a + c_J r_{M,s} J + c_\varphi r_{q,s} \varphi} . \tag{38a}$$

Alle Grössen, die in diesem Ausdrucke für β vorkommen, betrachten wir als wesentlich positiv; damit das auch von φ gelten kann, muss allerdings vermuthlich, wie ich schon auseinandergesetzt habe [2]), der Sinn, in dem man jetzt electrische Potentiale anwachsend rechnet, mit dem gerade entgegengesetzten vertauscht werden; es lässt sich voraussehen, dass sonst auch die Constante $r_{q,s}$, die die Wechselwirkung zwischen electrischen und thermischen Verhältnissen misst, negativ erscheint.

Nach alledem ist β eine positive Grösse, *es wächst also die specifische Wärme reiner fester Metalle mit steigender Temperatur*, und zwar — in erster Annäherung wenigstens — als *lineare* Function derselben. Was die Stärke dieses Wachsthums, die Grösse des Temperaturcoefficienten, anlangt, so können wir

1) II. p. 671 f.

2) II. p. 662 f.; vgl. dazu z. B. S. P. Thompson, Phil. Mag. (5) 12. p. 13. 1881.

auch in dieser Richtung noch einen Schluss aus unseren Formeln ziehen, wenn wir die hier für die specifische Wärme geltenden Verhältnisse vergleichen mit denen, die wir früher bei Behandlung des electrischen Widerstandes fanden.[1]) Für diesen erhielten wir ja als Werth des Temperaturcoefficienten, wenn wir die Formel ähnlich wie hier vereinfachten:

$$\alpha = \frac{1}{a + c_J r_{M,S} J}. \tag{39}$$

Wir haben also $\beta < \alpha$, es muss nach unserer Theorie die specifische Wärme der Metalle mit steigender Temperatur weniger anwachsen als ihr electrischer Widerstand. Auch das wird von der Erfahrung vollauf bestätigt: während der Temperaturcoefficient des Widerstandes der Grössenordnung nach den Werth $\alpha = 4 . 10^{-3}$ hat, ist der der specifischen Wärme z. B. nach den Messungen von Naccari[2]) etwa $\beta = 4 . 10^{-4}$. (In beiden Fällen treten die magnetischen Metalle durch verhältnissmässig hohe Werthe vor den anderen hervor.)

Vorausgesetzt, dass die von uns zur Vereinfachung eingeführten Annahmen genügend genau erfüllt sind, würden wir diese Differenz der Temperaturcoefficienten zur Berechnung von Constanten verwerthen können; denn wir haben nach obigem:

$$\frac{1}{\beta} - \frac{1}{\alpha} = c_\varphi r_{q\,S} \cdot \varphi, \tag{40}$$

wo wir φ praktisch gleich dem absoluten Werthe des Erdpotentiales setzen können.[3]) Mit den oben angegebenen Werthen von α und β und mit $\varphi = 10^9$ Volt ergiebt sich daraus:

$$c_\varphi r_{q\,S} = 10^{-6} \frac{\text{Cels.-Grad}}{\text{Volt}}$$

der Grössenordnung nach.

In der Theorie der thermoelectrischen Erscheinungen wird diese Constante jedenfalls eine wesentliche Rolle spielen. Eine genauere Berechnung würde sich allerdings erst lohnen, wenn

1) II. p. 672.

2) A. Naccari, R. Acc. di Torino **23.** p. 107. 1887; **Beibl. 12.** p. 326. 1888.

3) II. p. 662.

zuverlässige Bestimmungen der beiden Temperaturcoefficienten an den gleichen Metallstücken vorlägen.

Aus den obigen Formeln (35), (36) haben wir weiter zu schliessen, dass bei gegebener Temperatur die specifische Wärme mit wachsendem „Härtegrade" J anwächst; wegen des dritten, die electrische Zustandsseite berücksichtigenden Gliedes wird auch diese Aenderung verhältnissmässig nicht so stark sein, wie beim Widerstande. Soviel ich sehe, liegen bisher nur einige Bestimmungen von Regnault[1]) vor, die auf eine Feststellung dieses Einflusses ausgehen; sie zeigen, dass er offenbar sehr gering und darum nicht leicht klarzustellen ist.

Dass endlich die specifische Wärme eines Metalles als abhängig auch von seiner Electrisirung anzusehen ist, hat schon Lorentz in seiner Theorie der Thermoelectricität hervorgehoben. Nach unseren Formeln wird freilich eine solche Abhängigkeit kaum experimentell nachzuweisen sein, da eben das absolute electrische Potential, das im Ausdrucke für C vorkommt, in praxi nicht erheblich veränderlich ist.

12. Nachdem wir im Vorstehenden erörtert haben, was sich aus unseren Grundgleichungen herleiten lässt in Bezug auf die specifische Wärme reiner fester Metalle, drängt sich die Frage auf, ob und in welcher Weise unsere Betrachtungen sich erweitern lassen, zunächst etwa auf Metalle im flüssigen Aggregatzustande — dass die Verhältnisse hier anders liegen, zeigt z. B. das Quecksilber in seiner mit steigender Temperatur abnehmenden specifischen Wärme —, dann auf nicht metallische Körper im festen Aggregatzustande, wo die allotropen Modificationen sich auch durch verschiedene Werthe der Wärmecapacität unterscheiden, und auf nicht metallische Flüssigkeiten, unter denen das Wasser mit der complicirten Veränderlichkeit seiner specifischen Wärme uns besonders interessirt — von Legirungen, Amalgamen und sonstigen Mischungen noch ganz abgesehen. An die Behandlung der Flüssigkeiten müsste sich dann die der Dämpfe und Gase anschliessen.

Wenn die ganzen Grundlagen unserer Theorie richtig sind, so bleibt, meine ich, uns nur ein Weg, auf dem wir dazu kommen können, das Verhalten eines Körpers in seinen

1) Regnault, Pogg. Ann. 62. p. 50. 1844.

verschiedenen Aggregatzuständen und Modificationen aus denselben Grundgleichungen herzuleiten: Wir müssen die Zahl der am Körper zu berücksichtigenden „Zustandsseiten" vermehren, die Geichungen durch Einführung neuer Zustandsseiten erweitern, um dadurch für die umfassendere Behandlung eines gegebenen Körpers uns mehr „Freiheitsgrade" zu schaffen. Natürlich müssten streng genommen diese neuen Zustandsseiten auch schon bei den bisher behandelten reinen festen Metallen berücksichtigt werden, wenn wir sie zur Beschreibung ihrer Eigenschaften, z. B. im flüssigen Zustande brauchen; wir würden aber erkennen, dass wir sie im ersteren Falle zunächst einmal vernachlässigen dürfen, wie wir das bis jetzt thatsächlich gethan haben.

Insbesondere dürfte es sich hier wohl um *eine* Zustandsseite handeln, die ich als die der *Constitution* der von uns schon eingeführten der Cohäsion gegenüberstellen möchte, im selben Sinne etwa, wie die Moleculartheorien den „Bau" der Molecüle neben deren „Kräften" in Rechnung ziehen. Die Aenderungen beider zusammen würden dann auch die Unterschiede der Aggregatzustände bedingen.

Wir würden mit einer solchen Erweiterung unserer Gleichungen im Grunde also nichts anderes thun, als was man, nur der äusseren Form nach verschieden, auch bei anderer Grundanschauung als zulässig und nöthig erachtet. Der Unterschied besteht darin, dass wir auf alle die verschiedenen Eigenschaften dieselben Kategorien von Zustandsvariabeln in ganz gleicher Weise anwenden; wir stehen dann freilich vor der Aufgabe, diese neuen Variabeln, die Intensitäts- und Quantitätsgrössen der neuen Zustandsseiten, uns begrifflich ebenso vertraut zu machen, wie das etwa jetzt bei der Temperatur, dem electrischen Potential etc. der Fall ist; dass darin eine gewisse Schwierigkeit liegt, sahen wir schon bei Einführung der Cohäsion[1]), wo selbst der Begriff des Härtegrades nicht direct anschaulich ist. Es gilt eben, solche neuen Grössen zu definiren auf Grund des Zusammenhanges, in dem sie mit anderen, uns schon vertrauten stehen, und vor allem sie auf solchem Wege einer *Messung* in wohlbestimmtem Maasssysteme zugänglich zu

1) II. p. 668.

machen. Durch solche Einführung neuer messbarer Grössen ist jeder Fortschritt physikalischer Wissenschaft von jeher mitbedingt gewesen.

Nur durch einige kurze Hinweise will ich noch andeuten, wie ich das eben Gesagte verstanden wissen möchte. Clausius selbst z. B. hat den Begriff der „Disgregation" eines Körpers eingeführt[1]), um sein Verhalten in den verschiedenen Aggregatzuständen der thermodynamischen Rechnung unterwerfen zu können, allerdings nicht viel Erfolg damit erzielt; wir kommen noch einmal darauf zurück.

Für die Schmelzwärme sind bekanntlich von Person[2]) Formeln aufgestellt worden, die diese Grösse in Beziehung setzen einerseits, bei Metallen, zu Elasticitätsmodul und Dichte, andererseits, bei nicht-metallischen Körpern, zur Differenz der specifischen Wärmen im festen und flüssigen Zustande und zur Schmelztemperatur, wobei eigentlich eine Combination beider Formeln — die durch die Erfahrung wenigstens in gewissem Grade bestätigt werden — allgemeinere Gültigkeit haben soll. Person erklärt dies Nebeneinanderbestehen der beiden Relationen gewissermaassen auch durch eine Berücksichtigung zweier verschiedener Zustandsseiten, von denen die Aenderung der einen, der Cohäsion, bei den Metallen, die der anderen, Ueberführung der Molecüle in neue Gleichgewichtslagen, bei den Nicht-Metallen überwiegen soll. An die Stelle dieser zweiten würde man vielleicht eine Aenderung im „Bau der Molecüle" setzen können.

Wie man durch die Annahme einer solchen „Constitutionsänderung" — die von den Aenderungen der anderen Zustandsseiten in bestimmter Weise abhängt — die verschiedenen Anomalien erklären kann, die das Wasser anderen Flüssigkeiten gegenüber zeigt, hat Röntgen[3]) näher erörtert, dabei auch schon hervorgehoben, dass man solche Constitutionsänderungen als ganz allgemeine Eigenschaften aller Flüssigkeiten, ja wohl jedes Körpers in beliebigem Aggregatzustande ansehen kann.

Für jetzt muss ich mich beschränken auf diese Andeutungen, wie ich mir die weitere Entwickelung der von mir

1) R. Clausius, Pogg. Ann. **116.** p. 73. 1862.
2) Vgl. z. B. Wüllner, Experimentalphysik, 4. Aufl. **3.** p. 625. 1885.
3) W. C. Röntgen, Wied. Ann. **45.** p. 91. 1892.

vorgeschlagenen Auffassungsweise denke; nur das eine will ich noch hervorheben, dass, wenn einmal unsere Grundgleichungen mit Hülfe der richtigen neuen Begriffe ausgestaltet sind, wir den Erfolg davon gleichzeitig auf verschiedenen Gebieten ohne weiteres werden zu verzeichnen haben, dass z. B. neben den allgemeineren Gesetzen der specifischen Wärme auch die allgemeineren der verschiedenen Widerstandsgrössen sich ergeben werden.

Es ist ja charakteristisch für die Grundlagen unserer Theorie, dass sie von vornherein ein Schema von beliebiger Ausdehnungsfähigkeit darstellen, weil wir eben alle Zustandsseiten in ganz gleicher Weise behandeln und einen völlig symmetrischen Zusammenhang einer jeden von ihnen mit allen anderen voraussetzen. Dass sich auch die Wärme in dieses Schema formaler Behandlung durchaus einfügt, habe ich im Vorstehenden nachzuweisen gesucht.

Die Zerlegung thermischer Grössen.

13. Noch einige mit diesen Erörterungen zusammenhängende Punkte möchte ich hervorheben.

Man sucht wohl aus den beobachteten specifischen Wärmen Grössen zu berechnen, die man als *wahre* specifische Wärmen (oder als „Wärmecapacitäten“ im eigentlichen Sinne) bezeichnen kann, indem sie denjenigen Theil der zugeführten Wärme darstellen sollen, der lediglich zur Temperaturerhöhung dient, also eine rein thermische Grösse.

Auch nach unserer Formel für die specifische Wärme, z. B. in dem einfachen Fall von nur zwei Zustandsseiten und constanter Intensität J:

$$C = v\, c_\phi\, \vartheta + v\, c_\phi\, c_J\, r_{M,S}\, J$$

würden wir in dem Werthe von C einen solchen rein thermischen Theil: $v c_\phi \vartheta$, unterscheiden können, der also proportional der absoluten Temperatur ist, während Clausius vermuthet[1]), dass die wahre specifische Wärme eines jeden Körpers, unabhängig vom Aggregatzustand, vollkommen constant sei.

Dementsprechend würde uns bei den thermischen Vor-

1) l. c. p. 110.

gängen vor allem interessiren die Constante c_ϑ.[1]) Man würde sie wohl, um ihre Bedeutung zu kennzeichnen, benennen können als *thermische Capacitätsconstante*, und mir scheint, dass man allgemein die verschiedenen Constanten c als Capacitätsconstanten bezeichnen könnte, mit zusätzlicher Angabe derjenigen Zustandsseite, auf die sie sich jeweilig beziehen.[2]) In ähnlicher Weise dürfte sich für die Constanten r die Bezeichnung als *Reciprocitäts-* oder *Wechselwirkungsconstanten* empfehlen, derart, dass z. B. $r_{\varepsilon,S}$ den Namen electrisch-thermische Wechselwirkungsconstante zu führen hätte.

Die Ermittelung dieser wahren Körperconstanten muss dann das Ziel exacter Messungen bilden, an sie erst können sich die Fragen knüpfen, ob etwa und welche Beziehungen zwischen den entsprechenden Grössen verschiedener Körper bestehen. Alle stöchiometrischen Relationen z. B. müssen es im Grunde mit solchen Constanten zu thun haben.

Wir haben oben eine Theilung thermischer Grössen in verschiedene Theile berührt, ich möchte noch darauf hinweisen, dass man auch bei solchen Fragen wieder die thermischen Grössen verschiedener Dimension zu unterscheiden hat, um deren Verhältniss zu einander es sich eingangs handelte.

Beschränken wir uns einmal auf *umkehrbare* Vorgänge, so lauten im einfachsten Fall unsere Grundgleichungen:

$$(41)\qquad \begin{cases} c_\vartheta\, d\vartheta = d\,S - c_\vartheta\, r_{M,S}\, d\,M, \\ c_J\, d\,J = d\,M - c_J\, r_{M,S}\, d\,S; \end{cases}$$

wir können aus ihnen folgende beiden Gleichungen für $d\,S$ entnehmen:

$$(42)\qquad \begin{cases} d\,S = c_\vartheta\, d\,\vartheta + c_\vartheta\, r_{M,S}\, d\,M, \\ d\,S = \nu\, c_\vartheta\, d\vartheta + \nu\, c_J\, c_\vartheta\, r_{M,S}\, d\,J; \end{cases}$$

sie lassen sich beide physikalisch dahin deuten, dass die „zugeführte Wärmemenge" $d\,S$ — im *alten* Sinne einer Quantitätsgrösse — theils zur Steigerung der Temperatur, theils zur Aenderung der Verhältnisse der fremden Zustandsseite

1) Die Bedeutung der dimensionslosen Grösse ν zu erörtern, wird sich später Gelegenheit finden.

2) Das ist der Grund, weshalb ich für die Zustandsvariabeln M die Bezeichnung „Quantitätsgrössen" vorziehe.

dient.[1]) Dementsprechend lässt sich auch die „Wärmemenge“ dQ — im *neuen* Sinne einer Energiegrösse — in zwei Theile zerlegen:

$$(43)\qquad \begin{cases} dQ = c_\phi\,\vartheta\,d\vartheta + c_\phi r_{M,S}\,\vartheta\,dM, \\ dQ = v\,c_\phi\,\vartheta\,d\vartheta + v\,c_J c_\phi r_{M,S}\,\vartheta\,dJ. \end{cases}$$

Eine solche Zerlegung von dQ nahm auch Clausius[2]) vor, um die „Disgregation“ Z einzuführen, indem er setzte:

$$(44)\qquad dQ = dH + \vartheta\,dZ,$$

wo nun H als die „im Körper enthaltene Wärmemenge“ (also eine rein thermische Grösse) bezeichnet wird.

Dass dadurch die Grössen H und Z nicht genügend definirt sind, geht schon aus dem Vergleich mit den *beiden* Gleichungen (43) hervor, und gegen die Clausius'sche Darstellung ist denn auch von Budde[3]) Einspruch erhoben worden. Es kann eben eine jede neue Zustandsseite, wie sie Clausius im Grunde genommen einführen wollte, nur durch *zwei* neue Variabeln befriedigend in Rechnung gezogen werden, und ferner ist Vorsicht nöthig, wenn man die Gesammtenergie eines Körpers, seinen Energieinhalt, zerlegen will in mehrere, seinen verschiedenen Zustandsseiten entsprechende Theile, wie das Clausius thut, indem er die „im Körper wirklich vorhandene Wärmemenge (H)“ abtrennt.

Unsere Darstellung der Gesammtenergie[4])

$$(45)\qquad E = \frac{1}{2} v\,c_\phi\,\vartheta^2 + v\,c_\phi\,c_J\,r_{M,S}\,\vartheta\,J + \frac{1}{2} v\,c_J J^2$$

liefert uns als naturgemäss im Falle von zwei Zustandsseiten eine Zerlegung in drei Theile, nämlich einen rein thermischen

$$E_\phi = \frac{1}{2} v\,c_\phi\,\vartheta^2,$$

1) Auch diese Vorstellung hätte keinen Sinn, wenn nicht die Constanten r als wesentlich *positiv* anzusehen wären; den Gleichungen (42) ganz entsprechend unterscheidet Planck (Wied. Ann. **36**. p. 624. 1889) bei Behandlung der thermoelectrischen Erscheinungen neben der thermischen eine electrische Entropie.

2) R. Clausius, Pogg. Ann. **116**. p. 73. 1862.

3) E. Budde, Pogg. Ann. **141**. p. 426. 1870.

4) II. p. 658.

einen der zweiten Zustandsseite allein entsprechenden

$$E_J = \frac{1}{2} v c_J J^2,$$

und einen der Wechselwirkung beider entsprechenden

$$E_{\vartheta, J} = v c_\vartheta c_J r_{M, S} \vartheta J.$$

In den neueren Theorien der Thermoelectricität wird nach Lorentz' Vorgang[1]) thatsächlich eine solche Zerlegung der Gesammtenergie in drei Theile, einen thermischen, einen electrischen, und einen electrisch-thermischen (oder nach Planck[2]) „electromolecularen") vorgenommen. Bei der völligen Symmetrie unserer Grundgleichungen erhalten wir natürlich auch die beiden erstgenannten Bestandtheile in symmetrischer Gestalt. Soviel ich sehe, haben schon Wronsky[3]) und Dressel[4]) eine Darstellung der „thermischen Energie" als *Quadrat* der absoluten Temperatur — auch aus Symmetriegründen — hervorgehoben. Im Vorstehenden wurden uns dadurch die näher besprochenen Schlüsse über die Gesetze der „specifischen Wärme" ermöglicht.

---

14. Zum Schlusse fasse ich wieder die Hauptpunkte meiner Darlegungen in einigen Sätzen zusammen:

In der von Black und Fourier aufgestellten „reinen" Wärmelehre hat man unter „Wärmeinhalt" bez. „Wärmemenge" eine Quantitätsgrösse im Sinne unserer Definition solcher Grössen zu verstehen.

Soll der thatsächlich stets bestehende Zusammenhang der rein thermischen Erscheinungen mit andersartigen berücksichtigt werden, so empfiehlt sich oft die Einführung von Energiegrössen.

Insbesondere sind auch die calorimetrisch beobachteten Vorgänge genügend nur durch Gleichungen zwischen Energiegrössen dargestellt.

---

1) H. A. Lorentz, Arch. Neerl. **20.** p. 129. 1885. Beibl. **10.** p. 120. 1886.

2) M. Planck, Princip d. Erhaltung d. Energie. p. 213. Lpz. 1887.

3) R. Wronsky, Das Intensitätsgesetz u. d. Gleichartigkeit der analyt. Formen in d. Lehre v. d. Energie. Frankf. a. O. 1888.

4) L. Dressel, Natur und Offenbarung **39.** p. 321 ff. 1893.

Die von Clausius eingeführte Entropie erweist sich als identisch mit dem alten Begriff des Wärmeinhalts.

Die specifische Wärme eines Körpers erscheint nach unserer Auffassung als abhängig von seinem Zustand und dessen Aenderungsweise.

Für die specifische Wärme reiner fester Metalle insbesondere können wir einige nähere Gesetze in Uebereinstimmung mit der Erfahrung herleiten.

Zur Ausdehnung solcher Betrachtungen auf andere Körper und andere Aggregatzustände würde die Einführung neuer Zustandsseiten, etwa einer als Constitution zu bezeichnenden, nöthig sein.

Unsere Gleichungen geben uns auch Anleitung, wie man eine Zerlegung thermischer Grössen und der Gesammtenergie in verschiedenartige Theile vorzunehmen hat.

Leipzig. 10. Januar 1898.

(Eingegangen 11. Januar 1898.)

7. *Ueber osmotischen Druck; von A. H. Bucherer.*

Die Thatsache, dass durch Ausübung eines äusseren Druckes auf eine Flüssigkeit die Dampfspannung derselben vergrössert wird [1]), macht es möglich, von einer Lösung einen Theil des Lösungsmittels unter Beibehaltung der anfänglichen Dampfspannung derselben auf eine berechenbare, umkehrbare Weise zu entfernen. Eine Betrachtung der hierbei auftretenden Energieänderungen scheint mir nicht nur Licht auf die Frage des Antheiles des Lösungsmittels und der gelösten Substanz bei osmotischen Arbeiten zu werfen, sondern auch zu anderen bemerkenswerthen Beziehungen zu führen.

Um einen Theil des Mittels bei constanter Dampfspannung zu verdampfen, verwenden wir einen Cylinder und einen mit einer Membran versehenen Kolben. Durch die Capillaren der Membran hindurch soll das Lösungsmittel verdampfen.

Man habe eine Lösung, welche n Molecüle Zucker in N_0 Molecülen Wasser enthalte. Die Dampftension des Wassers über der Lösung sei p und diejenige des reinen Wassers bei derselben Temperatur T sei π.

Wir berechnen die Arbeit, die bei der Wegnahme von $(N_0 - N_1)$ Molecülen Wasser erforderlich ist. Wir bringen die Zuckerlösung in den Cylinder und variiren den Druck des Kolbens während der nun erfolgenden isothermen Verdampfung in einer solchen Weise, dass die Anfangsspannung des Lösungsmittels unveränderlich gleich p bleibt. Nachdem $(N_0 - N_1)$ Molecüle entfernt sind, wird der Kolben entfernt, der gewonnene Dampf bis auf den Druck π comprimirt und dann condensirt. Es sei die während der Bewegung des Kolbens

1) Um eine solche Erhöhung des Dampfdruckes zu realisiren, comprimire man z. B. ein Gas über einer Quecksilberoberfläche. Bei zunehmendem Drucke nimmt der Partialdruck des gesättigten Metalldampfes zu.

geleistete Arbeit $W_p - (N_0 - N_1) R T$, wovon der letztere Theil auf die Ueberführung in den Gaszustand entfällt. Die bei der Compression und Condensation des Dampfes geleistete Arbeit ist offenbar $(N_0 - N_1) R T \log_e (\pi / p) + (N_0 - N_1) R T$. Daher beträgt der Arbeitswerth der isothermen umkehrbaren Wegnahme von $(N_0 - N_1)$ Molecülen Wasser:

$$(1) \qquad A = W_p + (N_0 - N_1) R T \log \frac{\pi}{p}.$$

Anstatt den Kolben bei dem Dampfdruck p der Lösung niederzudrücken, können wir denselben bei der Constanz eines beliebigen grösseren Dampfdruckes niederdrücken. Der Anfangs- und Endzustand des Systemes wird derselbe bleiben: Also auch die Arbeitsleistung. Daher:

$$(2) \qquad \frac{dW}{dp} = (N_0 - N_1) \frac{RT}{p}.$$

Indem wir vom Anfangs- und Endzustand des Lösungsmittels absehen, finden wir, dass der Anfangs- und Endzustand der gelösten Substanz unabhängig davon ist, bei welchem constanten Dampfdruck des Wassers die Bewegung des Kolbens stattfindet. Es wird also nur die freie Energie des verdampften Wassers davon berührt, indem später eine geringere oder grössere Compressionsarbeit zu leisten ist, um dasselbe umkehrbar in reines flüssiges Wasser überzuführen. Hieraus folgt, dass die Gesammtarbeit grösser ist, als der Ueberführung der gelösten Substanz in den Endzustand entspricht, dass mit anderen Worten bei der umkehrbaren Entfernung eines Theiles des Mittels aus einer Lösung die freie Energie von Lösungsmittel und gelöster Substanz sich gleichzeitig ändert. Entfernen wir das Lösungsmittel bei dem constanten Drucke π, so haben wir bis auf den Aggregatzustand des gewonnenen reinen Wassers dieselben Verhältnisse, wie bei osmotischen Arbeiten. Die Erfahrung lehrt, dass alsdann die Arbeit $n R T \log_e (N_0 / N_1)$ beträgt und wir können setzen:

$$(3) \qquad n R T \log \frac{N_0}{N_1} = W_p + (N_0 - N_1) R T \log \frac{\pi}{p}.$$

In dieser Gleichung ist W_p zu bestimmen.

Zunächst ist W_p eine Function des vom Kolben ausgeübten Druckes P und der Volumänderung der Lösung beim Verdampfen von $(N_0 - N_1)$ Molecülen. 55,55 Molecüle füllen bei 0° C., also bei 273° absoluter Temperatur, ein Liter. Dann füllen N Molecüle $N/55{,}55$ l. Drücken wir also Arbeitsleistungen in Literatmosphären aus, so kann für W_p gesetzt werden, wenn wir die geringe Aenderung des Volumens des flüssigen Wassers durch Temperaturerhöhung vernachlässigen.

$$W_p = \int_{N_1}^{N_0} \frac{P\,dN}{55{,}55}. \tag{4}$$

Findet die Bewegung des Kolbens so statt, dass das Lösungsmittel bei der constanten Tension π entfernt wird, so wissen wir, dass P der Concentration proportional ist, indem bei verdünnten Lösungen die Gasgesetze annähernd gültig sind. Es ist dann nämlich $PV = RT$, wo V das Volumen bezeichnet, in welchem 1 g-Mol. der gelösten Substanz enthalten ist. $1/v$ ist dann gleich der Concentration c. Also $P = c\,R\,T$. Hat die Lösung den Dampfdruck p und sollen bei constantem p $(N_0 - N_1)$ Molecüle entfernt werden, so ist anfangs $P = 0$ um anzuwachsen bis die Endconcentration c_1 erreicht ist. Da die Bewegung des Kolbens in ihrem Wesen nicht von der Grösse des Dampfdruckes abhängen kann, bei dem das Lösungsmittel entfernt wird — wir können ja auch bei noch höherer Tension als π den Vorgang stattfinden lassen — so muss sein:

$$P = (c - c_0)\,R\,T, \tag{5}$$

wo c sich ändert vom Werthe c_0 der Anfangsconcentration bis c_1 der Endconcentration. Daher:

$$W_p = \int_{N_1}^{N_0} (c - c_0)\,R\,T\,\frac{dN}{55{,}55}. \tag{6}$$

Die Concentration ist gleich $c = (55{,}55\,n/N)$, dies liefert:

$$W_p = R\,T \int_{N_1}^{N_0} \left(\frac{n}{N} - \frac{n}{N_0}\right) dN. \tag{7}$$

Diesen Werth setzen wir in (3) ein und erhalten:

$$(8)\quad n\,R\,T\log_e\frac{N_0}{N_1} = n\,R\,T\int_{N_1}^{N_0}\left(\frac{1}{N}-\frac{1}{N_0}\right)dN+(N_0-N_1)\,RT\log_e\frac{\pi}{p},$$

daher:

$$(9)\qquad \frac{n}{N_0} = \log_e\frac{\pi}{p}.$$

Diese Gleichung liefert die Gesetzmässigkeit der Dampfdruckerniedrigung durch Einführung von n Molecülen der zu lösenden Substanz in N_0 Molecüle des Lösungsmittels. Bisher benutzte man zur Formulirung dieser Gesetzmässigkeit meist die empirische Regel von Raoult: $(\pi-p)/\pi = n/N$. Ein Blick auf Gleichung (9) zeigt, dass die Regel von Raoult für solche Lösungen, welche den Gesetzen des sogenannten normalen osmotischen Druckes folgen, unrichtig ist. Denn bei solchen Lösungen müsste die moleculare Erniedrigung des Dampfdruckes mit der Concentration abnehmen. Nach Raoult ist die moleculare Dampfdruckerniedrigung eine Constante und hat den Werth 0,0832 mm für das Lösungsmittel Wasser bei 273° absoluter Temperatur, wenn für π der Werth 4,62 mm gesetzt wird. Folgende Tabelle giebt unter D die Werthe der molecularen Erniedrigung, wie sie Dieterici[1]) durch Messungen erhalten hat für Dextrose; unter B sind die Werthe angegeben, welche Gleichung (9) liefert. Unter C ist die Concentration angegeben.

C	Δp in mm nach D	Δp in mm nach B
0,125	0,067 ± 0,008	0,083
0,234	0,066 ± 0,004	0,0829
0,494	0,076 ± 0,002	0,0828
0,989	0,079 ± 0,001	0,0824

Da die von Dieterici sehr sorgfältig festgestellten Werthe von den theoretischen abweichen, so muss man schliessen, dass die Lösungen nicht die Gesetze des osmotischen Druckes befolgen. Rührten die Abweichungen davon her, dass der Wasserdampf nicht den Gasgesetzen gehorcht, so müsste eine analoge

1) Dieterici, Wied. Ann. **62**. p. 622.

Abweichung bei den übrigen von Dieterici untersuchten Lösungen wahrzunehmen sein; aber jede einzelne Lösung verhält sich anders. Bemerkenswerth bei den von Dieterici untersuchten Substanzen ist der Umstand, dass im Gegensatz zu den Electrolyten dieselben mit zunehmender Verdünnung eine Abnahme der molecularen Depression zeigen. Dies steht im Zusammenhange mit der bekannten Thatsache, dass bei den Nichtleitern mit zunehmender Verdünnung die moleculare Gefrierpunktserniedrigung abnimmt.

Aus der Ableitung der Gleichung (9) geht hervor, dass es nicht statthaft ist, die Gesetze des osmotischen Druckes aus der Regel von Raoult, wie dies von einigen Forschern versucht worden ist, abzuleiten oder umgekehrt die Regel von Raoult aus den Gesetzen des osmotischen Druckes zu folgern, wenn auch zugegeben werden muss, dass praktisch Gleichung (9) sich sehr annähernd mit der Raoult'schen Gleichung deckt, im Falle wir dieselbe nur auf verdünnte Lösungen, für welche sie abgeleitet ist, anwenden.

Eine eigenthümliche Relation ergiebt sich, wenn wir beide Seiten der Gleichung (9) mit RT multipliciren:

$$nRT = NRT \log_e \frac{\pi}{p}. \tag{10}$$

In Worten: Sind in einer Lösung n Molecüle der gelösten Substanz und N Molecüle des Lösungsmittels vorhanden, so ist die bei der Verdampfung von n Molecülen der gelösten Substanz geleistete äussere Arbeit — wir denken uns die in Lösung befindliche Substanz als eine Flüssigkeit oder als einen festen Körper — gleich der Arbeit, die geleistet wird, wenn sämmtliche Molecüle des Lösungsmittels, die wir uns dampfförmig beim Sättigungsdrucke π vorhanden denken, sich bis auf den Dampfdruck p der Lösung ausdehnen.

Tübingen, 28. December 1897.

(Eingegangen 30. December 1897.)

Nachträgl. Anm. Wird auf eine Lösung vom osmotischen Druck P_0 ein äusserer Druck P ausgeübt, so ist die Ab-

hängigkeit der Dampfspannung p von diesem Druck gegeben durch die Gleichung:

$$P = P_0 + N R T \log_e \frac{p}{\pi},$$

wo π die Tension des Lösungsmittels und N die Zahl der von einem Liter gelieferten Dampfmolecüle. Machen wir $P_0 = 0$, so erhalten wir die Beziehung zwischen äusserem Druck und Dampfspannung des reinen Lösungsmittels.

7. *Bestimmung des Verhältnisses ($\varkappa$) der specifischen Wärmen einiger Gase; von O. Lummer und E. Pringsheim.*[1])

Einleitung.

Die hier mitgetheilten Untersuchungen beruhen im wesentlichen auf einer Methode, welche wir für Luft schon im Jahre 1887 experimentell durchgeführt haben.[2]) Die damals erhaltenen Resultate stimmten untereinander bis auf $^1/_7$ Proc. überein, waren aber ihrem absoluten Betrage nach entschieden zu klein.

Durch jene Versuche hatten wir uns indessen überzeugt, dass die bolometrische Methode der Temperaturmessung geeignet ist, auf *directem* Wege die bei der adiabatischen Ausdehnung eines Gases eintretende Temperaturänderung zu bestimmen, dass sie aber nur dann einwandfreie Resultate zu liefern vermag, wenn das als Thermometer benutzte Bolometer den höchsten Anforderungen an Empfindlichkeit genügt, wenn es von Trägheit merklich frei ist, und wenn die Wärmezufuhr von den Zuleitungen zum Bolometer unschädlich gemacht wird. Gerade diese Wärmezufuhr betrachten wir als die hauptsächliche Fehlerquelle unserer früheren Versuche.

Inzwischen war es gelungen, Bolometerwiderstände herzustellen, welche den oben ausgesprochenen Forderungen vollkommen genügen.[3]) Es war somit Aussicht vorhanden, bei Wiederaufnahme der früheren Versuche unter Verwendung der neuen Bolometer auch den Fehler der Wärmeleitung so gut wie vollständig zu beseitigen.

Diese in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt ausgeführten Versuche sind zum grössten Theil mit Mitteln an-

1) Die Originalpublication des ausführlichen Manuscriptes wird seitens der Smithsonian Institution zu Washington erfolgen.

2) O. Lummer u. E. Pringsheim, Verhandl. d. Physik. Gesellsch. zu Berlin 1887, p. 136—140.

3) O. Lummer u. F. Kurlbaum, Wied. Ann. **46.** p. 204—224. 1892. und Zeitschr. f. Instrumentenk. **12.** p. 81—89. 1892.

gestellt worden, welche die Smithsonian Institution zu Washington aus dem Hodgkins fonds uns gewährt hat. Wir sprechen der genannten Institution auch an dieser Stelle unseren besten Dank aus.

Die Resultate der vorliegenden Arbeit sind schon der British Association zu Oxford vorgetragen worden.[1]) Wenn wir bisher mit der ausführlichen Publication zögerten, so geschah es, weil wir glaubten, inzwischen auch die Versuche bei höheren Temperaturen abschliessen zu können, zu denen die Vorbereitungen schon längere Zeit getroffen sind. Indessen werden diese technisch schwierigen Untersuchungen noch längere Zeit in Anspruch nehmen, zumal erst Erfahrungen über Bäder von sehr constanter, hoher Temperatur gesammelt werden müssen.

I. Methode.

Unsere Methode zur Bestimmung des Verhältnisses der specifischen Wärmen von Gasen beruht ebenso wie die meisten früheren auf der *adiabatischen* Ausdehnung des zu untersuchenden Gases. Für ein *vollkommenes* Gas, das sich vom Druck p_1 auf den Druck p_2 *adiabatisch* ausdehnt, und dessen nach der absoluten Scala gemessene Temperatur dabei von T_1 auf T_2 sinkt, gilt die Gleichung:

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{\varkappa-1}{\varkappa}} \tag{1}$$

wo $\varkappa = c_p / c_v$ das Verhältniss der specifischen Wärmen bei constantem Druck und constantem Volumen bedeutet. Aus Gleichung (1) folgt:

$$\varkappa = \frac{\lg \frac{p_1}{p_2}}{\lg \frac{p_1}{p_2} - \lg \frac{T_1}{T_2}}. \tag{2}$$

Wir können also $\varkappa$ bestimmen, wenn wir eine adiabatische Ausdehnung so ins Werk setzen, dass die dabei vorkommenden Werthe von p_1, p_2, T_1 und T_2 der Messung zugänglich sind.

---

1) Report of the British Association Oxford 1894.

Comprimirt man das zu untersuchende Gas in einem Gefässe bei der *Temperatur* T_1 auf den Druck p_1 und lässt es dann frei in die Atmosphäre vom Druck p_2 ausströmen, so sind die drei Grössen p_1, p_2 und T_1 relativ leicht zu bestimmen. Schwierigkeiten bereitet allein die Bestimmung der Temperatur T_2 des vom Druck p_1 auf p_2 gesunkenen und hierdurch abgekühlten Gases. Denn damit die Ausdehnung eine möglichst adiabatische ist, muss die Druckänderung sehr schnell vor sich gehen; daher sinkt das Gas in sehr kurzer Zeit von der Anfangstemperatur T_1 auf die Endtemperatur T_2. Ebenso besitzt das abgekühlte Gas seine niedrigste Temperatur T_2 nur während einer sehr kurzen Zeitdauer, weil ihm unmittelbar nach der Expansion wieder Wärme durch Leitung von aussen zugeführt wird.

II. Experimentelle Ausführung.

a) Anordnung.

Zur Aufnahme des zu comprimirenden Gases diente ein aus Kupfer getriebener, nahe kugelförmiger Ballon von etwa 90 Liter Inhalt.

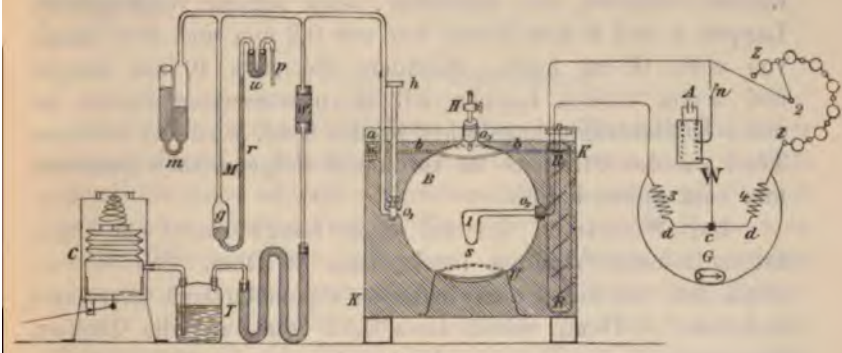


Fig. 1.

Der Ballon B (Fig. 1) besitzt drei Oeffnungen. Die eine seitliche (O_1), welche durch den Hahn h verschlossen werden kann, führt zu den Manometern M und m, zum Trockenapparat T und der Compressionspumpe C, mittels welcher das Gas auf den gewünschten Druck gebracht wird. Bei Ver-

wendung käuflichen Sauerstoffs, Wasserstoffs und käuflicher Kohlensäure lässt man das unter hohem Druck stehende Gas direct aus der Flasche durch den Trockenapparat in den Ballon strömen. Während man das Gas aus dem Ballon austreten lässt, bleibt der Hahn h geschlossen.

Die zweite seitliche Oeffnung (O_2) dient zur Aufnahme des Bolometerstreifens s, welcher den einen Zweig (1) der Wheatstone'schen Brückencombination W bildet, deren andere Zweige 2, 3 und 4 aus passend gewählten Drahtwiderständen bestehen. Dem Bolometerstreifen haben wir aus Gründen der Wärmeleitung die in Fig. 2 dargestellte Form gegeben. Er ist aus einem Platinsilberblech geschnitten, bei welchem das Silber etwa die zehnfache Dicke des Platins besitzt. Bei dem zu den endgültigen Versuchen benutzten Bolometer betrug die Platindicke nur 0,0006 mm. Mit Hülfe eines geeigneten Lineals aus Stahl und eines dünnen spitzen Messers

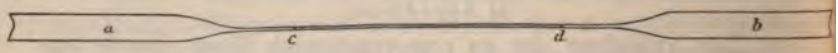


Fig. 2.

konnte aus dem Blech ein Streifen ausgeschnitten werden, welcher zwischen den seitlichen, sich schnell verjüngenden Lappen a und b eine Breite von nur 0,2 mm und eine Länge von etwa 10 cm hatte. Nachdem die etwa 40 mm langen und 5 mm breiten Lappen mit ihren äussersten Enden an dicke Kupferdrähte angelöthet worden sind, wird der mittlere Theil $c\,d$ des Streifens in verdünnte Salpetersäure getaucht und vom Silber befreit.

Der Widerstand des auf einer Länge von 7 cm abgeätzten Bolometerstreifens betrug nahe 80 Ohm. Der Widerstand der vom Silber nicht befreiten Bolometertheile berechnet sich zu 0,4 Ohm, wovon etwa 0,02 Ohm auf die Lappen kommen.

Die dritte Oeffnung des Ballons (O_3 in Fig. 1) diente als Ausflussöffnung und hatte einen Durchmesser von 30 mm. Sie war durch einen Kautschukstopfen verschlossen, in dessen Durchbohrung eine Glasröhre mit weitdurchbohrtem Hahn H luftdicht eingesetzt war. Indem man entweder den Gummistopfen schnell herauszog oder den Hahn ganz oder zum Theil

öffnete, hatte man es in der Hand, die Ausströmungszeit in weiten Grenzen zu verändern.

Der Ballon befand sich in einem innen mit Zinkblech ausgeschlagenen Holzkasten K, welcher mit Wasser gefüllt war. Um den Auftrieb zu compensiren wird der Ballon durch den geeignet ausgebohrten Holzbügel b, welcher mittels der Schrauben a angezogen werden kann, gegen den Schemel U gedrückt. In zwei einander diametral gegenüberliegenden Ecken des Kastens befand sich eine Rührvorrichtung R. Diese bestand aus einem oben und unten offenen Cylinder aus Zinkblech, in dem sich eine „Schnecke" drehen liess. Die mittels Electromotors bewirkte Rotation der „Schnecke" verursacht je nach ihrem Sinne, dass das Wasser in dem Eisencylinder von oben nach unten getrieben oder von unten nach oben gesaugt wird. Wählt man den Sinn der Rotation in beiden Rührvorrichtungen entgegengesetzt, so entsteht eine Circulation des Wassers von der Wasseroberfläche in der Nähe des einen Rührers zum Boden, diesem entlang zum anderen Rührer, welcher das Wasser nach oben saugt, von wo es längs der Oberfläche zum ersten Rührer zurückkehrt. Leichte Körperchen, z. B. Papierschnitzel, liessen Art und Schnelligkeit der Circulation leicht erkennen.

b) Temperaturbestimmung.

Zur Bestimmung der Temperatur des Wasserbades diente ein geprüftes, in Zehntelgrade getheiltes Thermometer, welches mit Hülfe eines schwach vergrössernden Mikroskops mit Ocularmikrometer abgelesen wurde. Unter fortwährendem Beobachten dieses Thermometers gelang es durch Zugiessen geringer Mengen kalten bez. warmen Wassers, je nachdem das Thermometer eine steigende oder fallende Tendenz zeigte, die Temperatur oft eine Stunde lang bis auf ein hundertel Grad constant zu erhalten. Uebrigens begünstigte der Versuchsraum im Untergeschoss der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt die Constanthaltung der Temperatur wesentlich. Bei Zimmertemperatur blieb das Wasserbad schon ohne unser Zuthun stundenlang bis auf Bruchtheile eines Grades constant.

Wie wichtig die genaue Temperaturbestimmung ist, geht daraus hervor, dass ein Fehler von 0,02° in der Messung von T bei den von uns angewendeten Drucken das Resultat um etwa 0,1 Proc. beeinflusst.

Damit die Ablesung auf 0,01° keine Schwierigkeit bot, wurde die Temperatur des Bades stets so gewählt, dass das Quecksilber unmittelbar an einem Theilstriche stand.

Nach einiger Uebung gelang es, das Bad auch bei weit unter der Zimmertemperatur gelegenen Temperaturen durch Hineinwerfen von Eis oder Zugiessen von heissem Wasser unter fortwährender Beobachtung des Thermometers noch bis auf 0,01° constant zu halten.

Um uns davon zu überzeugen, dass die Temperatur innerhalb des Wasserbades an allen Stellen die gleiche war, wurde in einer besonderen Versuchsreihe ein empfindliches Thermometer von Stelle zu Stelle geführt, während die Rührvorrichtung in Thätigkeit war und die Temperatur an einer Stelle auf die vorher beschriebene Weise zeitlich constant erhalten wurde.

Als Thermometer diente hierbei ein Zweig eines Lummer-Kurlbaum'schen Flächenbolometers, welcher in einem Metallkasten dicht verschlossen und gut isolirt war. Aus der Widerstandsänderung des Bolometers konnte auf die Temperaturverschiedenheit des Bades an den verschiedenen Stellen geschlossen werden.

Diese Versuche lehrten, dass die bei dem beschriebenen Verfahren unvermeidlichen zeitlichen Schwankungen der Temperatur an einer und derselben Stelle des Bades grösser waren, als die Temperaturdifferenzen an verschiedenen Stellen. Hieraus folgt, dass die Temperatur innerhalb des ganzen Wasserbades bis auf wenigstens 0,01° C. dieselbe war.

c) Druckbestimmung.

Auch die Bestimmung des Anfangs- und Enddruckes konnte so genau ausgeführt werden, dass die Beobachtungsfehler den Werth von $\varkappa$ nur um 0,1 Proc. beeinflussen. Der Enddruck wurde durch die Ablesung des Barometers erhalten; wir bedienten uns des Sprung'schen, von R. Fuess gebauten Barographen, dessen Angaben bis auf Bruchtheile eines Milli-

meters richtig sind. Ein Fehler von 2 mm in der Bestimmung des Enddruckes erzeugt im Resultat erst einen Fehler von 0,1 Proc.

Dass der Enddruck stets dem Atmosphärendruck entsprach, war dadurch gewährleistet, dass die Ausflussöffnung des Ballons bis zur vollständigen Beendigung des Versuchs, also bis nach Bestimmung der Temperatur T_2 des abgekühlten Gases, geöffnet blieb.

Der Anfangs- oder Ueberdruck p_1 konnte sowohl an einem Schwefelsäure- als auch an einem Quecksilbermanometer abgelesen werden. Die Schenkel des Quecksilbermanometers m hatten einen inneren Durchmesser von 45 mm, das Steigrohr r des Schwefelsäuremanometers war 1 cm weit, während das Sammelgefäss g einen Durchmesser von ca. 6 cm besass. Das Schwefelsäuremanometer M wurde zur Bestimmung des Ueberdruckes während der Versuche benutzt. Das Quecksilbermanometer diente nur zur Reduction des dort abgelesenen Druckes auf Quecksilberdruck. Zur Ablesung des Schwefelsäuremanometers diente ein einfaches Mikroskop von schwacher Vergrösserung, welches an einer mit dem Manometerstativ fest verbundenen Führung zugleich mit der beleuchtenden Glühlampe längs des Steigrohres parallel mit sich verschoben werden kann. Auf diese Weise wurde der Parallaxenfehler möglichst vermieden. Die Scala befindet sich unmittelbar hinter dem Manometerrohr und erscheint da, wo das Rohr mit Säure gefüllt ist, durch dieses hindurch betrachtet, vergrössert. Auf diese Weise konnte der Druck am Schwefelsäuremanometer bis auf 0,2 mm genau abgelesen werden; es entspricht dies etwa 0,025 mm Quecksilberdruck.

Der offene Schenkel des Manometers M communicirte mit der äusseren Luft nicht direct, sondern durch ein mit Chlorcalcium gefülltes U-Rohr u und ein Capillarrohr p. Durch diese Anordnung sollte verhindert werden, dass die Schwefelsäure Wasser aus der äusseren Luft anzog.

Weitaus grössere Präcision erforderte die Ablesung am Quecksilbermanometer. Da ein Fehler von 0,3 Proc. in der Bestimmung des Ueberdrucks p_1 im Resultat einen Fehler von 0,1 Proc. mit sich bringt, so muss zur Vermeidung eines grösseren Fehlers ein Ueberdruck von 30 mm,

60 mm Hg etc. bis auf 0,1 mm, 0,2 mm etc. genau abgelesen werden.

Bei der Reduction des Schwefelsäuredruckes auf Quecksilberdruck wurde nach Beendigung einer vollständigen Versuchsreihe der aus ihr sich ergebende Druck am Schwefelsäuremanometer hergestellt und eine längere Zeit hindurch auf derselben Höhe erhalten. Erst als der Druck sich ausgeglichen hatte und genügend lange constant geblieben war, schritt man zur Messung der äquivalenten Quecksilbersäule, indem man das Beobachtungsrohr eines Kathetometers abwechselnd auf die beiden Kuppen des Quecksilbermanometers einstellte. Bei dem grossen Durchmesser der Rohre bildete das Quecksilber im mittleren Theile des Rohres eine grosse, *ebene* Oberfläche. Damit diese Flächen bei der Kathetometerablesung scharf begrenzt und zwar dunkel auf hellem Grunde erschienen, beleuchtete man die Schenkel des Manometers von hinten möglichst so, dass kein von der Quecksilberkuppe gespiegeltes Licht ins Kathetometer gelangte. Wir wählten als Lichtquelle einen von einer Glühlampe beleuchteten Schirm aus Seidenpapier, welcher zugleich mit der Glühlampe auf- und abgeschoben werden konnte, um für jede Lage der Kuppe die günstigste Beleuchtung zu erzielen. Am besten lässt man den oberen Rand des Papierschirmes nur wenig über die Kuppe des Quecksilbers hervorragen. Nicht zu vermeidende, auf der ebenen Oberfläche schwimmende Staubtheilchen bilden übrigens ein geeignetes Object zum Anvisiren. Die Messung einer Höhendifferenz war bis auf 0,1 mm genau, sodass die Genauigkeit bei einer Quecksilbersäule von 30 mm hinreichte, um den Werth von $\varkappa$ bis auf 0,1 Proc. richtig zu liefern. Die Temperatur des Quecksilbers wurde durch ein in den offenen Schenkel des Manometers hineingestecktes Thermometer gemessen.

Das von uns benutzte, vorzügliche Kathetometer ist uns von Hrn. G. Hansemann mit liebenswürdiger Bereitwilligkeit zur Verfügung gestellt worden. Wir sprechen Hrn. Hansemann hierfür auch an dieser Stelle unseren verbindlichsten Dank aus.

d) Bestimmung der Endtemperatur T_2.

Die Bestimmung der Endtemperatur T_2 des sich ausdehnenden Gases setzt sich aus zwei Operationen zusammen. Erstens muss die Widerstandsänderung gemessen werden, welche der Bolometerstreifen während der Druckerniedrigung des Gases von p_1 auf p_2 erfährt. Zweitens ist diese Widerstandsänderung in Temperaturgraden auszuwerthen.

1. Bestimmung des der Widerstandsänderung $w_1 - w_2$ entsprechenden Anfangsdruckes p_1.

Wir denken uns den Anfangszustand hergestellt, und nehmen an, der Bolometerstreifen habe bei der Temperatur T_1 des auf dem Drucke p_1 befindlichen Gases den Widerstand w_1. Durch richtige Wahl der Widerstände 2, 3 und 4 (Fig. 1) und

Fig. 3.

mittels Verschiebung des Brückencontactes c wird sodann das Gleichgewicht in der Wheatstone'schen Brücke herbeigeführt, sodass das Galvanometer G stromlos ist.

Der Zweig 2 bestand aus einem Widerstandssatz Z (besonders gezeichnet in Fig. 3), dessen zehn Widerstände (70, 10, 5, 2, 2*, 1, 0,5, 0,2, 0,2*, 0,1 Ohm) beliebig combinirt werden konnten, während die Zweige 3 und 4 aus zwei gleichwerthigen Widerständen von je 75 Ohm gebildet waren. Von den letzteren Zweigen führte je ein Ende zum Brückendraht d (Fig. 1).

Der den Messstrom liefernde Accumulator A war durch einen Widerstandskasten kurz geschlossen. An zwei Punkten dieses Kastens konnte man einen Strom von passender Stärke für die Wheatstone'sche Brücke abschalten. Der

Arbeitsstrom war stets so schwach gewählt, dass er keine merkliche Erwärmung des Bolometerstreifens hervorbrachte, dass also, wenn die Brücke abgeglichen war, das Galvanometer weder beim Schliessen noch beim Oeffnen des Stromschlüssels n einen Ausschlag zeigte.

Ist diese Gleichgewichtslage erreicht und man öffnet den Ballon, so dehnt sich das comprimirte Gas aus, kühlt sich und den Bolometerstreifen ab und das Galvanometer zeigt einen Ausschlag. Unsere Aufgabe ist es, aus dem Widerstand w_2, den der Streifen im *Moment der grössten Abkühlung des Gases* besitzt, seine Temperatur zu bestimmen. Dazu nehmen wir vorerst an, es habe der Streifen in jedem Moment dieselbe Temperatur wie das ihn umgebende Gas. Anstatt aber den Anfangsdruck p_1 beliebig zu wählen und den bei der adiabatischen Ausdehnung auftretenden Widerstand w_2 aufzusuchen, gehen wir umgekehrt von einem bestimmten w_2 aus und variiren den Anfangsdruck solange, bis der Streifen bei der grössten Abkühlung des Gases gerade den gewählten Widerstand w_2 annimmt. Dieser etwas umständliche Weg hat den Vorzug, dass man das Galvanometer in der Ruhelage verwenden kann, wenigstens bei den endgültigen Versuchen, nachdem der den gegebenen Werthen von p_2, w_1 und w_2 entsprechende Werth von p_1 ungefähr bestimmt worden ist.

Dieser ungefähre Werth ergiebt sich einmal durch Berechnung mit Hülfe des schon bekannten Werthes von $\varkappa$; andererseits findet man ihn leicht auf folgende Weise. Man gleicht beim Druck p_1 und der Temperatur T_1 die Wheatstone'sche Brücke ab und verringert den Widerstand des Satzes Z vom Werthe W_1 auf den beliebig gewählten Werth W_2. Hierdurch ist das Gleichgewicht in der Brücke gestört und die Galvanometernadel aus ihrer vorherigen Lage abgelenkt.

Wir wollen die Richtung des Auschlags, welche anzeigt, dass der Widerstand von Z grösser bez. kleiner ist, als im Gleichgewichtszustande der Brücke als positiv bez. negativ bezeichnen. Ist der durch die Widerstandsänderung von Z hervorgerufene Ausschlag beendet, so öffnet man den Ballon und beobachtet den Galvanometerspiegel. Je nachdem die Aenderung des Widerstandes von Z zu klein oder zu gross war, geht der Spiegel während der Ausdehnung des Gases

über die Ruhelage hinaus oder er kehrt schon vorher wieder um. Diese Versuche sind wegen der Trägheit des Galvanometers nicht sehr genau und hängen in hohem Maasse von der Ausflussgeschwindigkeit ab. Wegen der relativ grossen Widerstandsänderung muss man ein ziemlich unempfindliches bez. durch einen Nebenschluss unempfindlich gemachtes Galvanometer verwenden.

Unter der gemachten Annahme, dass Bolometerstreifen und Gas stets dieselbe Temperatur haben, und der ferneren Annahme, dass die Umkehrung der Nadel mit der grössten Abkühlung des Bolometers coincidirt, liefern diese Versuche ausser dem angenäherten Werth von p_1 auch noch die Zeit, in welcher das sich ausdehnende Gas seine niedrigste Temperatur erreicht.

Mit Hülfe dieser Vorversuche kann man ohne zuviel Zeitverlust von der folgenden erheblich genaueren Methode Gebrauch machen. Man stellt den durch die Vorversuche angenähert bekannten Ueberdruck p_1 her, welcher der Widerstandsänderung $w_1 - w_2$ entspricht und gleicht die Brücke für die bestehende Temperatur T_1 ab. Darauf öffnet man den Strom und verringert den Widerstand des Satzes Z von W_1 auf W_2, ohne die Stellung des Brückencontactes zu ändern. Bei diesem *gestörten* Gleichgewicht der Brücke, aber *geöffnetem* Stromkreis lässt man das Gas sich ausdehnen und schaltet den Strom mittels des Schlüssels n erst wieder ein [1]), wenn das Bolometer seinen geringsten Widerstand angenommen hat. Nach einiger Uebung gelingt es immer, durch geringe Aenderung des Anfangsdruckes in Verbindung mit geeigneter Variation der Einspringzeit zu erreichen, dass die Nadel des Galvanometers beim Schliessen des Stromes während längerer Zeit still steht.[2])

1) Der Stromschluss geschah im Accumulatorzweig, nicht im Galvanometerzweig, um den Fehler zu vermeiden, welcher durch das Vorhandensein dauernder thermoelectrischer Kräfte in den Zweigen der Brücke entstehen könnte. Dass während des Ausflusses des Gases keine vorübergehenden Thermoströme auftraten, ergab sich aus Ausflussversuchen, welche bei geöffnetem Schlüssel n vorgenommen wurden. Hierbei blieb das Galvanometer in vollkommener Ruhe.

2) Diese Einspringmethode rührt von Hrn. Dr. Kurlbaum her, welcher an den allerersten Vorversuchen im Jahre 1885 Theil genommen hatte.

Ist der richtige Druck p_1 gefunden, so überzeugt man sich, ob bei einem Druck, der etwas grösser, bez. kleiner als der richtige ist, das Galvanometer beim Einspringen wirklich auch eine positive bez. negative Ablenkung erfährt.

Auf diese Weise kann man den gesuchten Druck zwischen zwei sehr nahe bei einander liegende Grenzen einschliessen.

Diese Versuche erheischen ein Galvanometer, dessen Nadel möglichst schnell den Stromänderungen in der Brücke folgt. Zu diesem Zwecke construirten wir uns ein kleines Galvanometer nach W. Thomson, dessen Spiegelchen an einem 5 cm langen Quarzfaden aufgehängt war und auf seiner Rückseite die kleinen lamellaren Magnete trug.

Die Ablenkungen wurden mit Fernrohr und Scala beobachtet, welche etwa 2 m vom Spiegel entfernt war.

Das Galvanometer war gegen äussere magnetische Störungen durch eine doppelte Hülle aus weichem Eisen von zusammen 2,5 cm Wandstärke geschützt, welche nur vor dem Spiegel einen geeigneten Ausschnitt für die Scalenablesung besass. Zur weiteren Astasirung dienten zwei Magnete, der eine befand sich auf einem mit Stellschrauben versehenen Teller über dem Galvanometer, der andere lag auf dem das Galvanometer tragende Consol und diente zugleich als Richtmagnet. Die Schwingungsdauer betrug bei den endgültigen Versuchen 4 sec., sodass ein einzelner Ausschlag in 2 sec. beendet war.

Die Einspringzeit d. h. die Zeit zwischen dem Oeffnen des Ballons und dem Schliessen des Stromes wurde nach den Schlägen eines Metronoms abgezählt und konnte nach einiger Uebung leicht bis auf Bruchtheile einer Secunde innegehalten werden. Je nach der Grösse der Ausflussöffnung ist die Einspringzeit eine andere.

2. Auswerthung der Widerstandsänderung in Temperaturgraden.

War auf die beschriebene Weise der im Momente der grössten Abkühlung erreichte Widerstand w_2 des Bolometerstreifens gefunden, so wurde die diesem Widerstand entsprechende Temperatur T_2 bestimmt. Dazu stellte man wieder zuerst bei der Temperatur T_1 des Bolometers das Gleichgewicht in der Wheatstone'schen Brücke her, diesmal ohne das Gas zu comprimiren und überzeugte sich, dass

der Widerstand des Streifens wirklich noch gleich w_1 war. Hierauf wurde der Widerstand von Z gleich W_2 gemacht und die Temperatur des Bades und damit die des Bolometers soweit erniedrigt, bis die Brücke wieder ins Gleichgewicht kam und das Galvanometer beim Stromschluss in vollkommener Ruhe blieb. Dieser Zustand wurde eine längere Zeit hindurch constant erhalten und dann die Temperatur des Bades abgelesen; sie wurde als die gesuchte Temperatur T_2 angesehen. Zur Controlle kehrte man dann zur Temperatur T_1 nochmals zurück, um zu prüfen, ob der Widerstand w_1 des Streifens derselbe geblieben war,

Diese Methode, welche die dem Widerstand w_2 entsprechende Temperatur T_2 mit einer Genauigkeit von 0,01° C. zu bestimmen gestattet, ist frei von allen Correctionen, die eine Widerstandsmessung für gewöhnlich erheischt. Denn es braucht weder w_1 noch w_2, noch deren Differenz dem absoluten Werthe nach bekannt zu sein, sondern es muss lediglediglich dafür gesorgt werden, dass die Stellung des Brückencontactes und die im Zweige 2 befindlichen Widerstände des Satzes Z sammt den nothwendigen Zuleitungen bei der Temperaturauswerthung die nämlichenwie bei der Druckbestimmung sind.

Alle verwendeten Widerstände waren aus Manganindraht hergestellt; die Einschaltung der Widerstandsbüchsen des Satzes Z wurde durch dicke Kupferbügel bewirkt, welche in weite Quecksilbernäpfe tauchten. Alle Zuleitungen bestanden aus dicken Kupferdrähten, sodass die im Beobachtungsraum vorkommenden Temperaturschwankungen auf die Widerstandsmessung ohne Einfluss waren.

III. Systematische Fehler.

Ehe wir die Versuchsergebnisse mittheilen, wollen wir ein Urtheil über den Einfluss zu gewinnen suchen, welchen systematische Fehler unserer Methode auf das Resultat ausüben können.

Die erste Voraussetzung unserer und aller ähnlichen Methoden ist, abgesehen von der Gültigkeit der nur für vollkommene Gase richtigen Zustandsgleichung, die, dass die Ausdehnung vollkommen *adiabatisch* vor sich geht. Dies ist in

Wirklichkeit nicht der Fall, vielmehr wird dem Gase während der Expansion Wärme zugeführt. Diese Wärmezufuhr geschieht theils durch Leitung, theils durch Strahlung; sie beeinflusst das Resultat in dem Sinne, dass ein zu kleiner Werth für $\varkappa$ gefunden wird.

Die Wärmezufuhr durch *Leitung* geht theils von den Wänden des Ballons aus, theils von dem Bolometerstreifen und dessen Zuleitungen.

Die Wärmeleitung von den Wänden des Ballons tritt bei allen auf der Ausdehnung der Gase beruhenden Methoden in der gleichen Weise auf. Während aber bei allen früheren Methoden, welche T_2 auf indirectem Wege aus einer Druckbestimmung ermittelten, die gesammte dem Gase von den Wänden zugeführte Wärme unmittelbar als Fehlerquelle wirkte, kommt bei uns, wo der Bolometerstreifen als Thermometer in der Mitte des Ballons sich befindet, nur der Theil jener Wärmemenge in Betracht, welcher durch das Gas hindurch zum Bolometer gelangt. Wegen der schlechten Wärmeleitung der Gase braucht die Wärme trotz der Strömungen eine so lange Zeit, um von den Wänden des Ballons bis in die Mitte zu gelangen, dass die von ihr hervorgebrachte Temperaturerhöhung des Bolometers erst eintritt, nachdem die Expansion beendet und die Temperatur T_2 schon gemessen ist. Gerade hierin liegt einer der Hauptvorzüge unserer Methode, welcher sich dadurch kenntlich macht, dass die Widerstandsänderung des Bolometers innerhalb weiter Grenzen (bei Luft z. B. zwischen 2 und 8 Sec.) von der Ausflussdauer unabhängig ist.

Freilich spielt bei den besten der früheren Versuche die Wärmezufuhr durch Leitung von den Wänden auch nur bei gutleitenden Gasen eine Rolle, da die benutzten Gefässe eine beträchtliche Grösse besassen. Röntgen giebt selbst an, dass der von ihm gefundene Werth für Wasserstoff infolge der Wärmeleitung erheblich zu klein ausgefallen sei. Es kann als Beweis für die Ueberlegenheit unserer Methode dienen, dass wir für Wasserstoff im Gegensatz zu allen früheren Bestimmungen einen grösseren Werth gefunden haben, als für Luft.

Auch die von den Zuleitungen des Bolometers an das Gas geleitete Wärme kann keine wesentliche Temperaturerhöhung wenigstens des dem Bolometerstreifen unmittelbar

benachbarten Gases hervorrufen. Erstens weil der maassgebende, von Silber befreite, Theil des Streifens von den Zuleitungen genügend weit entfernt ist; zweitens weil die Zuleitungen *über* dem Bolometerstreifen liegen, sodass die Wärmeleitung von oben nach unten entgegen der Convection stattfindet. So kommt es, dass die Temperatur des Bolometers nach Beendigung der Expansion mehrere Secunden constant bleibt.

Was die vom Bolometer selbst an das Gas abgegebene Wärme betrifft, so ist folgendes zu bemerken. Wie erwähnt, wurde der Messstrom stets so klein genommen, dass sich der Widerstand des Bolometerstreifens durch die Stromwärme nicht merklich änderte. Die durch den electrischen Strom im Bolometer erzeugte Joule'sche Wärme kann demnach ausser Acht gelassen werden. Ebenso ist die von dem Platinstreifen des Bolometers bei seiner Abkühlung abgegebene Wärmemenge verschwindend klein, da die Wärmecapacität des Streifens bei den angegebenen Dimensionen nur etwa 0,000007 cal. beträgt, mithin gleich derjenigen von $^1/_{40}$ cbcm Luft ist. Aber auch die von den Platinsilbertheilen des Bolometerstreifens abgegebene Wärmemenge ist nur unbedeutend, da sich diese während der Ausdehnung sehr schnell abkühlen. So kommt es, dass wenigstens das dem mittleren abgeätzten Theile des Streifens benachbarte Gas vor jeder Wärmezufuhr geschützt ist und seine Ausdehnung als vollkommen adiabatisch angesehen werden kann.

Wir kommen zur Erörterung der Frage, wie genau die zu messende Temperatur T_2 des Gases nach der Ausdehnung mit der thatsächlich gemessenen Minimaltemperatur des Bolometers übereinstimmt. Da die Temperatur des Bolometers während der Beobachtung von T_2 für mehrere Secunden constant ist, so folgt, dass sie von derjenigen des Gases nur in dem Falle abweichen kann, dass dem Bolometer dauernd Wärme zugeführt wird. In diesem Falle kann ein stationärer Zustand eintreten, bei welchem das Bolometer in der gleichen Zeit dieselbe Wärmemenge an das Gas abgiebt, welche es selbst empfängt. Eine solche Wärmezufuhr an den Bolometerstreifen findet thatsächlich statt uud zwar aus drei verschiedenen Ursachen: 1. Durch die Stromwärme, welche, wie wir

wissen, zu vernachlässigen ist. 2. Durch die Wärmeleitung von den Zuleitungsdrähten her. 3. Durch Wärmestrahlung von den Wänden des Ballons gegen das Bolometer.

Was die Wärmezufuhr von den dicken kupfernen Zuleitungen zum Bolometerstreifen betrifft, so lässt sich durch Rechnung die Grösse dieses Fehlers wenigstens angenähert feststellen. Zu dem Zwecke machen wir die Annahme, dass die Zuleitungsdrähte während der Expansion ihre Anfangstemperatur beibehalten. Wir denken uns also den Bolometerstreifen als geraden, dünnen Leiter, dessen eines Ende dauernd auf der Temperatur ϑ_0 der Zuleitung gehalten wird, während die umgebende Luft die Temperatur ϑ_1 habe. Bezeichnen wir die Entfernung eines beliebigen Punktes des Streifens von dem auf der constanten Temperatur ϑ_0 gehaltenen Ende mit x, seine Temperatur zur Zeit t mit ϑ, so gilt gemäss der Fourier'schen Gleichung für die Wärmebewegung in einem unendlich langen Stab:

$$\partial\vartheta/\partial t = a^2 . \partial^2\vartheta/\partial x^2 - f^2(\vartheta - \vartheta_1), \tag{3}$$

wenn

$$a^2 = k/c\mu \quad \text{und} \quad f^2 = hu/c\mu q$$

gesetzt wird, und wenn

k das innere Leitungsvermögen,
h das äussere Leitungsvermögen,
c die specifische Wärme,
μ die Dichtigkeit,
q den Flächeninhalt des Querschnittes,
u den Umfang des Querschnittes bedeuten.

Da die Dicke des Streifens, welche mit d bezeichnet werde, im Verhältniss zu seiner Breite verschwindend klein ist, so wird

$$\frac{u}{q} = \frac{2}{d} .$$

Nach Beendigung der Expansion kann der Zustand des Streifens, wie die Beobachtung zeigt, als stationär angesehen werden; also wird $\partial\vartheta/\partial t = 0$ und Gleichung (3) nimmt die Form an:

$$a^2\partial^2\vartheta/\partial x^2 = f^2(\vartheta - \vartheta_1) . \tag{4}$$

Setzen wir für $x = 0$ die Temperatur des Streifens $\vartheta = \vartheta_0$ und für $x = \infty$, $\vartheta = \vartheta_1$, so wird das Integral der Gleichung (4)

$$\vartheta - \vartheta_1 = (\vartheta_0 - \vartheta_1) e^{-\frac{xf}{a}} \tag{5}$$

wo

$$\frac{f}{a} = \sqrt{\frac{h}{k} \cdot \frac{2}{d}}$$

ist. Für den mittleren, vom Silber befreiten Theil des Bolometerstreifens wollen wir folgende Werthe für die Constanten setzen:

$$k = 10, \quad h = 0{,}003\,^{1}), \quad c = 0{,}03, \quad \mu = 21, \quad d = 0{,}0006,$$

wo als Einheiten Millimeter, Milligramm und Secunden gewählt sind. Demnach wird f/a nahezu gleich Eins und wir erhalten:

$$\vartheta - \vartheta_1 = (\vartheta_0 - \vartheta_1) e^{-x}, \tag{6}$$

hieraus ergiebt sich bei einer Abkühlung des Gases um $\vartheta_0 - \vartheta_1 = 15^0$ für

$$x = 1 \text{ mm} \quad \vartheta - \vartheta_1 = 6^0 \text{ C.},$$
$$x = 5 \text{ mm} \quad \vartheta - \vartheta_1 = 0{,}1^0 \text{ C.}$$

Wäre also der sehr dünne, vom Silber befreite Platinstreifen direct an die dicken Kupferzuleitungen angelöthet, so würde an den Enden des Bolometerstreifens ein Temperaturabfall eintreten, dessen Einfluss auf die Bestimmung der Temperatur T_2 keineswegs zu vernachlässigen wäre.

Anders gestaltet sich das Temperaturgefälle infolge Zwischenschaltung der sich allmählich verjüngenden Platinsilberlappen zwischen Zuleitung und den eigentlichen Bolometerstreifen. Für die Silberlappen nehmen die Constanten folgende Werthe an:

$$k = 109, \quad h = 0{,}003, \quad c = 0{,}06, \quad \mu = 10{,}5, \quad d = 0{,}0066,$$

1) Diese Zahl, welche für dicke Stäbe von Eisen und Neusilber gefunden worden ist, haben wir in Ermangelung einer an Platin ausgeführten Bestimmung angenommen. Es kann keinem Zweifel unterliegen, dass die Grösse h in Wirklichkeit keine Constante ist, sondern dass sie sehr stark mit abnehmender Dicke der Stäbe wächst, dass also der von uns angenommene Werth von h bedeutend zu klein ist. Für sehr dünne Drähte ist nach Cardani (Nuov. Cim. (3) **30.** p. 33—60. 1891) $h = 0{,}06$. Bei Annahme eines grösseren Werthes für h würde sich das Resultat unserer Rechnung noch viel günstiger gestalten als oben. Für $h = 0{,}06$ wäre für $x = 1$ mm $\vartheta - \vartheta_1 = 0{,}14^0$.

wo wiederum h entschieden zu klein angenommen ist, sodass der Temperaturabfall in Wirklichkeit sich günstiger gestaltet, als der Rechnung gemäss. Mit Hülfe obiger Werthe berechnet sich f/a zu 0,09, sodass die Temperaturdifferenz zwischen Metall und Luft für $\vartheta_0 - \vartheta_1 = 15^0$ in der Entfernung 3 cm vom Ende nur noch etwa 1^0 C. beträgt. Durch die Zuleitungslappen aus Silber wird demnach die Temperatur der Enden des Bolometers so herabgedrückt, dass der Temperaturabfall in dem letzteren vernachlässigt werden kann. Die Erwärmung der Platinsilberlappen kommt aber wegen des geringen Widerstandes der Lappen nicht in Betracht. Ein merklicher durch die Wärmeleitung von den Zuleitungsdrähten zum Bolometer verursachter Fehler ist somit durch die gewählte Versuchsanordnung vermieden.[1])

Auch zur Beantwortung der Frage, wie schnell der Platinstreifen der Temperaturänderung der umgebenden Luft folgt, lässt sich die Fourier'sche Gleichung verwenden. Der Einfachheit wegen nehmen wir an, es sinke die Lufttemperatur von ihrer anfänglichen Höhe (ϑ_0) proportional der Zeit, d. h. es sei

$$\vartheta_1 = \vartheta_0 - b \,.\, t. \tag{7}$$

Vernachlässigen wir jetzt die Wärmeleitung von den Enden des Bolometers zur Mitte, so ist

$$\partial\vartheta/\partial x = 0 \quad \text{und} \quad \vartheta = \vartheta_0 \text{ für } t = 0,$$

sodass das Integral unserer Hauptgleichung (3) wird:

$$\vartheta - \vartheta_1 = \frac{b}{f^2}(1 - e^{-f^2 t}), \tag{8}$$

welches für $t = \infty$ übergeht in

$$\vartheta - \vartheta_1 = \frac{b}{f^2}. \tag{9}$$

Die Differenz $(\vartheta - \vartheta_1)$ zwischen der Temperatur (ϑ) des Bolometers und derjenigen (ϑ_1) der Luft ist also im Maximum gleich b/f^2. Für den vom Silber befreiten Platinstreifen ist

1) Berechnet man mit denselben Constanten in gleicher Weise den Temperaturabfall an den Enden der bei unseren früheren Versuchen als Bolometer benutzten Silberspirale von 0,04 mm Durchmesser, so kommt man zu Resultaten, welche vollkommen geeignet sind, den Unterschied zwischen den damals und den jetzt für $\varkappa$ gefundenen Werthen zu erklären.

unter Annahme der oben gegebenen Constanten $f^2 = 15$; mithin folgt das Bolometer der Temperatur der umgebenden Luft nach etwa $^1/_{15}$ Sec. und wegen des erheblich zu klein angenommenen Werthes von h in Wirklichkeit sogar noch schneller. Hiermit stimmt die Beobachtung überein, dass das Bolometer bei unseren Versuchen den stationären Zustand unmittelbar nach Beendigung des durch die Expansion verursachten Geräusches erreichte.

Als letzte Fehlerquelle bleibt die Wärme*strahlung* zu besprechen, durch welche dem Bolometer während seiner Abkühlung dauernd Wärme von den Wänden des Ballons zugeführt wird, die ihre Anfangstemperatur T_1 beibehalten. Auch diese der Temperaturdifferenz $T_1 - T_2$ proportionale Wärmemenge lässt sich berechnen, wenn man die Werthe des Absorptions- und Emissionsvermögens der in Betracht kommenden Substanzen kennt. In Ermangelung dieser Kenntniss haben wir den Einfluss der Strahlung auf experimentellem Wege zu bestimmen gesucht.

Zu diesem Zwecke haben wir den mittleren, vom Silber befreiten Theil des Bolometers auf galvanischem Wege mit Platinmoor überzogen[1]) und mit diesem geschwärzten Bolometer die Ausflussversuche wiederholt. Infolge der stärkeren Absorption des Platinmoors musste jetzt die durch die Strahlung verursachte Temperaturdifferenz zwischen Bolometer und Luft erheblich grösser sein als bei den Versuchen mit blankem Bolometer und zwar sovielmal grösser, als das Absorptionsvermögen des Platinmoors dasjenige blanken Platins für die benutzte Strahlung übertrifft. Das Verhältniss der Absorption eines blanken und eines mit Platinmoor bedeckten Bolometers wurde besonders bestimmt, indem zwei Flächenbolometer, von denen das eine blank, das andere geschwärzt war, abwechselnd der Strahlung eines mit warmem Wasser gefüllten Kupfergefässes ausgesetzt wurden.[2]) Diese Versuche ergaben, dass Platinmoor die Strahlung eines Kupferblechs innerhalb des

1) Nach der von Lummer und Kurlbaum gegebenen Vorschrift (vgl. Verhandl. d. Physik. Gesellsch. zu Berlin vom 14. Juni 1895).

2) Es sei uns gestattet, auch an dieser Stelle Hrn. F. Kurlbaum unseren besten Dank auszusprechen für die thätige Mitwirkung bei der Ausführung dieser Hülfsversuche.

Temperaturintervalls von 100—60° C. abwärts nahe 15 mal besser absorbirt als blankes Platin.

Da die Aenderung des Werthes von $\varkappa$ infolge der Strahlung nur sehr gering ist, so genügt es den mit dem geschwärzten Bolometerstreifen gemäss Formel (1) gefundenen Werth von dem mit dem blanken Bolometer erhaltenen Werthe abzuziehen, diese Differenz durch 14 zu dividiren und diese Zahl zu dem mit blankem Platin gefundenen Werth von $\varkappa$ hinzuzufügen. Wegen der Kleinheit dieser Correction haben wir dieselbe nur für Luft bestimmt und in der gleichen Grösse auch bei den anderen Gasen angebracht.

IV. Beobachtungen.

Um eine Anschauung von dem Verlauf und der Genauigkeit der Beobachtungen zu geben, wollen wir einige Tabellen aus unserem Beobachtungsheft mittheilen.

Als Beispiel für die Unabhängigkeit des Resultates von der Ausflussgeschwindigkeit diene die am 12. Juni 1893 angestellte Druckbestimmung für *Luft*. Für die Einspringzeit von 12 Sec. bei kleinster Oeffnung und 2 Sec. bei grösster Oeffnung wurden die in den folgenden beiden Tabellen enthaltenen Werthe beobachtet. Die erste Columne giebt die an der Scala des Schwefelsäuremanometers abgelesenen Zahlen [1]) an. Die zweite Columne lässt erkennen, ob der Druck zu gross (+), ob er zu klein (−) oder ob er richtig (±) war. Die dritte enthält den Stand des Contactes auf der Messbrücke, und die vierte die am Quecksilberthermometer abgelesenen Temperaturen.

Bei dieser Temperatur betrug der in der Gleichgewichtslage der Brücke eingeschaltete Widerstand W_1 des Satzes Z:

$$70 + 10 + 2^* + 1 + 0{,}2 + 0{,}2^* + 0.1 + 0{,}5 + 2,$$

von denen vor Oeffnen des Ballons 2 Ohm ausgeschaltet wurden, sodass also $W_1 - W_2 = 2$ Ohm betrug. Die Versuche ergaben für die Ausflusszeit 12 Sec.

---

1) Diese Zahlen beziehen sich auf eine willkürliche Scala und geben nicht direct die Höhe der Schwefelsäuresäule an. Um den Druck in Centimetern H_2SO_4 zu erhalten, müssen sie um etwa 26 vermehrt werden.

Ausflusszeit 12 Secunden.

Manometer-Theilstrich	Druck	Brücke	Temperatur [1])
25,05 cm	—	598	14,63°
25,12	—	594	14,61
25,22	±	595	14,62
25,35	+	596	14,63
25,27	+	597	14,64
25,20	±	597	14,63
25,20	—	598	14,63
25,28	+	598	14,63
25,25	+	597	14,63

Aus diesen Zahlen folgt, dass 25,23 cm der richtigste Werth ist, da 25,20 noch zu niedrig, 25,25 aber schon zu hoch gefunden wurde.

Die am gleichen Tage für die kleinste Ausflusszeit von 2 Sec. angestellten Versuche ergaben:

Manometer-Theilstrich	Druck	Brücke	Temperatur
25,25 cm	+	597	14,63°
25,21	+	597	14,63
25,17	+	597	14,64
25,08	+	597	14,63
24,96	—	597	14,63
25,00	±	596	14,63
25,04	+	596	14,63

Gemäss dieser Tabelle muss 25,00 als der richtigste Werth aufgefasst werden, für welchen übrigens das Galvanometer mehrere Secunden absolut ruhig stand. Die Drucke für 12 und 2 Sec. Ausflusszeit unterscheiden sich demnach nur um 0,23 cm Schwefelsäure oder um 0,23 mm Quecksilber. Obgleich bei einer Ausflusszeit von 12 Sec. der Vorgang nicht mehr als vollkommen adiabatisch zu betrachten ist, so ändert diese Druckdifferenz den Werth von $\varkappa$ bei den zu Grunde liegenden Werthen von T_1 etc. erst um 0,2 Proc.

1) Bei allen Temperaturangaben ist die Thermometercorrection schon berücksichtigt.

Eine dritte Bestimmung bei 6 Sec. Ausflusszeit ergab den Werth 25,05 als den richtigsten.

Die zu den mitgetheilten Versuchen gehörige Temperaturbestimmung (vgl. p. 12f.) ergab für den Widerstand:

$$W_2 = 70 + 10 + 2^* + 1 + 0{,}2 + 0{,}2^* + 0{,}1 + 0{,}5$$

in der Wheatstone'schen Brücke Gleichgewicht bei der aus folgender Tabelle ersichtlichen Temperatur, wobei die Tabelle zugleich eine Anschauung von der Constanz der Temperatur des Bades auch unterhalb der Zimmertemperatur geben soll.

Temperatur	Zeit
8,02°	$11^h 46^{min}$
8,01	11 55
8,00	12 05
8,00	12 10
8,00	12 15
8,00	12 20
8,00	12 25

Die Temperatur der Luft ist demnach für den Ueberdruck 25,00 während der adiabatischen Ausdehnung von 14,63° auf genau 8,00° gesunken.

Die zu dem angeführten Beispiel gehörige Druckvergleichung zwischen dem Schwefelsäure- und Quecksilbermanometer ergab folgende Resultate:

Stand am Schwefelsäuremanometer	Druck in Millimeter Quecksilber
25,15	65,45
25,09	65,00
25,02	64,72

Demnach sind die experimentell gefundenen Daten für das mitgetheilte Beispiel, wenn wir 25,00 als den endgültigen Druck betrachten, folgende:

Theilstrich 25,00 H_2SO_4 = 64,7 mm Hg bei 18° C.
„ 25,00 „ = 64,5 „ „ „ 0° „
Anfangstemperatur $T_1' = 272{,}4$[1]) + 14,63

1) Der Grund, warum der absolute Nullpunkt bei — 272,4 anstatt bei — 273° C. angenommen wurde, ist auf p. 579 angegeben.

Endtemperatur $T_2 = 272{,}4 + 8{,}00$

oder $T_1 = 287{,}03$

$T_2 = 280{,}40$

Der Barometerstand betrug 759,7 mm Quecksilberdruck; daher wird der

Anfangsdruck $p_1 = 759{,}7 + 64{,}5 = 824{,}2$,

der Enddruck $p_2 = 759{,}7$.

Daraus folgt:

$$\varkappa = \frac{\lg p_1 - \lg p_2}{\lg p_1 - \lg p_2 - (\lg T_1 - \lg T_2)} = 1{,}4021.$$

Zum Schluss sei noch eine Versuchsreihe mit Wasserstoff und zwar für zwei verschiedene Drucke mitgetheilt. Es wurde derselbe Bolometerstreifen benutzt wie zu den oben mitgetheilten Versuchen. Der Widerstand betrug bei der Anfangstemperatur:

$$70 + 10 + 0{,}2^* + 5 + 0{,}2 + 1,$$

bei der Endtemperatur:

$$70 + 10 + 0{,}2^* + 2^* + 0{,}5.$$

Beim Wasserstoff war die Ausflusszeit bei denselben Oeffnungen eine viel kleinere wie bei den anderen Gasen.

Ausflusszeit $1^1/_4$ Secunde (26. April 1894).

Manometer-Theilstrich	Druck	Brücke	Temperatur
51,00 cm	—	601	16,01°
58,00	+	601	16,01
51,90	±(?)	599	15,99
51,40	—	601	16,01
51,60	±	601	16,01
51,85	+	605	16,02
51,55	—	603	16,01
51,65	±	604	16,02
Ausflusszeit $^1/_4$ Secunde.			
51,54	±	604	16,01
51,20	—	604	16,02
51,65	+	603	16,01

Trotz der sehr kurzen Ausflusszeit von $^1/_4$ Sec. hat beim Druck 51,54 das Galvanometer *zwei* Secunden lang ruhig ge-

standen. Bei der folgenden Versuchsreihe war bis auf die Stellung der Brücke und die Anfangstemperatur alles genau wie bei der vorigen. Es wurde nur mit der grössten Oeffnung operirt.

Ausflusszeit $^1/_4$ Secunde (28. April 1894).

Manometer-Theilstrich	Druck	Brücke	Temperatur
65,00 cm	+	530	17,31°
63,50	—	530	17,31
64,20	+	530	17,31
64,00	+	530	17,31
63,55	—	530	17,31
63,85	±	530	17,31
63,65	—	532	17,31
63,75	—	530	17,31
64,00	+	530	17,31

Beim folgenden Versuch mit kleinerem Ueberdruck betrug die Widerstandsänderung 3,1 Ohm. Benutzt wurde die grösste Oeffnung.

Ausflusszeit $^1/_4$ Secunde (28. April 1894).

Manometer-Theilstrich	Druck	Brücke	Temperatur
36,00 cm	+	530	17,31°
34,10	—	532	17,31
35,00	—	532	17,31
36,00	+	532	17,31
35,50	±	532	17,31
35,70	+	532	17,31
35,35	—	532	17,31

Der Stillstand im Galvanometer betrug beim Druck 35,50 eine volle Secunde.

Es sei noch erwähnt, dass der am Galvanometer sitzende Beobachter nicht von der Höhe des Druckes unterrichtet war, welchen der zweite Beobachter herstellte, der zugleich die Temperatur des Bades auf der gewünschten Höhe constant hielt.

V. Resultate.

Die den Versuchen zu Grunde liegende Gleichung (1) gilt nur für *vollkommene* Gase, bei denen die Zustandsgleichung die Mariotte-Gay Lussac'sche Form:

$$p \,.\, v = R \,.\, T$$

hat, wo p den Druck, v das Volumen, T die absolute Temperatur des Gases und R eine Constante bedeutet. Für Luft, Sauerstoff und Wasserstoff ist die Gleichung mit grosser Genauigkeit anwendbar, wenn man für jedes dieser Gase den Nullpunkt der absoluten Temperaturscala richtig wählt. Dies geschieht, wenn man die absolute Temperatur T aus der in Celsiusgraden gemessenen t nach der Formel

$$T = \frac{1}{\alpha} + t$$

berechnet, in welcher α den Ausdehnungscoefficienten des betreffenden Gases bedeutet. Es sei gleich hier erwähnt, dass der Einfluss dieser Verschiedenheit von α für die verschiedenen Gase auf das Resultat äusserst klein ist.

Für die Kohlensäure haben wir die Rechnung ebenso ausgeführt, obwohl bei ihr die Abweichungen vom vollkommenen Gaszustand grösser sind wie bei den anderen drei Gasen. Die von uns benutzten Werthe von α bez. $1/\alpha$ sind folgende[1]):

	α	$1/\alpha$
Luft	0,003671	272,4
Sauerstoff	0,003674	272,2
Wasserstoff	0,003661	273,1
Kohlensäure	0,003699	270,3

a) Luft.

Die Luft wurde dem Beobachtungsraum entnommen und folgeweise durch Schwefelsäure, ein Chlorcalciumrohr und einen Wattepfropfen w (Fig. 1) geleitet. Es wurden zwei Serien von Versuchen ausgeführt, eine von fünf Versuchen im Juni

1) Die in Oxford mitgetheilten Werthe für α sind mit Hülfe der Zahl $1/\alpha = 273$ berechnet; daher die kleinen Abweichungen von den jetzt gegebenen Werthen.

1893, eine zweite von sechs Bestimmungen im Februar und März 1894. Bei der ersten Serie sind die Druckbestimmungen am Quecksilbermanometer mit einem mässig genauen Kathetometer ausgeführt worden. Erst bei der zweiten Serie wurde das Kathetometer von Hrn. Hansemann benutzt.

In den folgenden Tabellen bedeuten T_1 und T_2 die absoluten Anfangs- und Endtemperaturen, p_1 und p_2 den Anfangs- und Enddruck in Millimetern Quecksilber, $\varkappa$ das Verhältniss der beiden specifischen Wärmen und D die Abweichung eines jeden Werthes vom Mittel.

Datum	T_1	T_2	p_1	p_2	$\varkappa$	D
6./6. 1893	287,02	280,39	828,5	763,2	1,3980	−0,0024
12./6. 1893	287,03	280,40	824,2	759,7	1,4021	+0,0017
13./6. 1893	287,03	280,40	825,3	760,6	1,4012	+0,0008
13./6. 1893	287,03	280,41	824,6	760,1	1,4019	+0,0015
16./6. 1893	288,91	276,66	886,9	761,9	1,3988	−0,0016

Mittel $\varkappa = 1{,}4004$.

Datum	T_1	T_2	p_1	p_2	$\varkappa$	D
9./2. 1894	284,01	276,72	822,80	751,2	1,3996	−0,0008
12./2. 1894	289,71	276,46	873,09	741,5	1,4016	+0,0012
16./2. 1894	289,63	284,64	815,83	767,8	1,4009	+0,0005
16./2. 1894	289,63	279,72	867,53	768,0	1,4000	−0,0004
13./3. 1894	284,31	277,04	815,00	744,2	1,3989	−0,0015
16./3. 1894	288,81	276,54	875,54	752,4	1,4012	+0,0008

Mittel $\varkappa = 1{,}4004$,

Aus beiden Serien ergiebt sich zufällig derselbe Mittelwerth von $\varkappa$.

Aus den Versuchen mit dem geschwärzten Bolometerstreifen fand sich als Mittelwerth:

$$\varkappa = 1{,}3703.$$

Demnach wird die Correction infolge der Strahlung:

$$\frac{1{,}4004 - 1{,}3703}{14} = 0{,}0021,$$

und es ergiebt sich für Luft das Resultat:

$$\varkappa = \mathbf{1{,}4025.}$$

b) Sauerstoff.

Es wurde käuflicher Sauerstoff angewendet und in derselben Weise behandelt wie die Luft.

Datum	T_1	T_2	p_1	p_2	$\varkappa$	D
12./4. 1894	288,71	275,46	894,62	758,0	1,3952	− 0,0004
12./4. 1894	288,71	282,07	822,91	758,0	1,3948	− 0,0008
13./4. 1894	289,21	275,61	897,13	757,1	1,3963	+ 0,0007
13./4. 1894	289,21	279,25	856,94	757,5	1,3969	+ 0,0013
13./4. 1894	284,71	275,76	847,93	757,5	1,3950	− 0,0006

Mittel: $\varkappa = 1{,}3956$

Correction infolge Strahlung: + 0,0021

Resultat: $\varkappa = \mathbf{1{,}3977}$.

c) Kohlensäure.

Die Kohlensäure liess man aus einem mit käuflicher, flüssiger Kohlensäure gefüllten Eisencylinder durch die Trockenröhren etc. in den Kupferballon einströmen.

Datum	T_1	T_2	p_1	p_2	$\varkappa$	D
19./4. 1894	288,01	277,08	894,77	755,4	1,2961	− 0,0013
19./4. 1894	288,01	280,36	849,98	755,6	1,2965	− 0,0009
19./4. 1894	280,71	277,41	796,77	756,8	1,2987	+ 0,0013
19./4. 1894	280,71	274,11	839,86	757,2	1,2983	+ 0,0009

Mittel: $\varkappa = 1{,}2974$

Correction infolge Strahlung: + 0,0021

Resultat: $\varkappa = \mathbf{1{,}2995}$.

d) Wasserstoff.

Es wurde käuflicher Wasserstoff durch eine Lösung von übermangansaurem Kali geleitet und ebenso getrocknet wie die Luft.

Datum	T_1	T_2	p_1	p_2	$\varkappa$	D
24./4. 1894	285,32	276,35	846,17	757,5	1,4064	+ 0,0001
26./4. 1894	289,02	276,72	879,30	756,4	1,4062	− 0,0001
28./4. 1894	290,32	276,47	894,63	754,6	1,4056	− 0,0007
28./4. 1894	290,32	279,99	855,27	754,6	1,4070	+ 0,0007

Mittel: $\varkappa = 1{,}4063$

Correction infolge Strahlung: + 0,0021

Resultat: $\varkappa = \mathbf{1{,}4084}$.

Schluss.

Wie zu erwarten war, sind die mit dem neuen Bolometer gefundenen Werthe *grösser* als die, welche wir im Jahre 1887 bei Benutzung eines 0,04 mm dicken Silberdrahtes als Bolometer erhalten hatten, bei dem die Wärmeleitung von den Zuleitungen einen merklichen Betrag erreichte. Eine Zusammenstellung der Bestimmungen von $\varkappa$ bis zum Jahre 1895 ist von A. Winkelmann[1]) und M. G. Maneuvrier[2]) nebst einer historischen und kritischen Studie[3]) über die verschiedenen Bestimmungsmethoden gegeben worden. Wir verzichten daher auf eine Wiedergabe dieser Tabellen, in denen unseres Wissens nur die von J. Webster Low,[4]) gefundenen Werthe nicht berücksichtigt sind.

Wohl aber mögen in der am Schluss gegebenen Tabelle zur Orientirung des Lesers unsere Werthe von $\varkappa$ mit einigen anderen zusammengestellt werden, die sämmtlich nach einer von der unserigen verschiedenen Methode gefunden sind.

Den Versuchen von Röntgen und Paquet liegt die bekannte Methode von Clément und Desormes zu Grunde.

Die Werthe von Kayser, Wüllner und Webster Low sind mit Hülfe der Schallgeschwindigkeit berechnet. Erstere benutzten zur Bestimmung der Geschwindigkeit des Schalles die Kundt'sche Methode, während sich Low des Quincke'schen Interferenzrohres bediente.

Maneuvrier's Methode ist die folgende. Er ertheilt einer bestimmten Gasmenge eine *adiabatische* Volumenänderung und bestimmt die dadurch hervorgebrachte Druckzunahme. Die bei der gleichgrossen *isothermischen* Volumenverringerung

---

1) A. Winkelmann, Handb. d. Phys. **2.** p. 381—382. 1896.

2) M. G. Maneuvrier, Journ. de physique (3) **4.** p. 463—465. 1895.

3) Ausser in dieser Studie beschäftigt sich Hr. Maneuvrier in einem längeren Referat (Journ. de physique (3) **4.** p. 368—373. 1895) mit unserer Publication von 1887 und den Resultaten der vorliegenden Arbeit, soweit sie in unserer kurzen Mittheilung im Report d. British Ass. (Oxford) enthalten sind. Wir verzichten auf eine Entgegnung, da unseres Erachtens die von Maneuvrier aufgeworfenen Fragen und erhobenen Einwände durch die vorliegende ausführliche Publication ihre Erledigung finden, soweit dieselben überhaupt sachlich sind.

4) J. Webster Low, Wied. Ann. **52.** p. 641—664. 1894.

eintretende Druckänderung berechnet er aus den bekannten Ausdehnungsgesetzen.

Bei geringer Volumenänderung ist das Verhältniss beider Druckzunahmen gleich dem Verhältniss ($\varkappa$) der beiden specifischen Wärmen.

Sämmtliche in der Tabelle angegebenen Werthe beziehen sich auf Zimmertemperatur.

Beobachter		Luft	Sauerstoff	Kohlensäure	Wasserstoff
Röntgen	1873	1,4053	—	1,3052	1,3852
Kayser	1877	1,4106	—	—	—
Wüllner	1878	1,405	—	1,3064	—
Paquet	1885	1,4038	—	—	—
J. Webster Low	1894	1,3968	—	1,291	—
Lummer u. Pringsheim	1894	1,4025	1,3977	1,2995	1,4084
Maneuvrier	1895	1,3925	—	1,298	1,384

Charlottenburg, Physik.-Tchn. Reichsanst., 2. Nov. 1897.

(Eingegangen 6. November 1897.)

8. *Beobachtungen über Absorption und Emission von Wasserdampf und Kohlensäure im ultrarothen Spectrum;* *von H. Rubens und E. Aschkinass.*

Aus den Untersuchungen von Hrn. Langley [1]) geht hervor, dass die Energie in dem ultrarothen Sonnenspectrum von der Wellenlänge $\lambda = 2{,}7\,\mu$ an sehr rasch abnimmt, und dass jenseits der Grenze $\lambda = 5\,\mu$ nur noch an einigen Stellen messbare Energiewerthe vorkommen. Die Ursache dieses im Verhältniss zu irdischen Lichtquellen ausserordentlich starken Energieabfalls erblickte Langley in der Absorption der Erdatmosphäre. Diese Vermuthung ist, soweit sie nicht durch Hrn. Langley's eigene Versuche bereits begründet war, durch die Untersuchungen der Herren Ångström [2]) und Paschen [3]) vollkommen bestätigt worden. Es besteht hiernach kein Zweifel darüber, dass der Wasserdampf und die Kohlensäure in den in Frage kommenden Spectralgebieten ein sehr starkes Absorptionsvermögen besitzen und dass der Gehalt unserer Atmosphäre an diesen Gasen völlig ausreicht, um die Intensität der Sonnenstrahlen an den meisten Stellen praktisch auf Null herabzusetzen.

Vor kurzem hat nun der eine von uns in Gemeinschaft mit Hrn. E. F. Nichols [4]) nachgewiesen, dass ein ziemlich homogener Strahlencomplex von einer mittleren Wellenlänge von 24,4 μ, der sich durch mehrfache Reflexion an Flussspathflächen aus der Gesammtemission einer Strahlungsquelle aussondern lässt, eine sehr geringe Absorption durch Wasserdampf und Kohlensäure erfährt. Es schien hiernach nicht ausgeschlossen, dass sich jenseits des oben genannten intensiven Absorptionsgebietes dieser Gase das Vorhandensein jener

1) Langley, Phil. Mag. (5) **26.** p. 505. 1888.

2) Angström, Bihang Till K. Svenska Vet. Akad. Handlingar **15.** Afd. 1. Nr. 9. 1889.

3) Paschen, Wied. Ann. **53.** p. 341. 1894.

4) H. Rubens und E. F. Nichols, Wied. Ann. **60.** p. 418. 1897.

Strahlen von 24 μ Wellenlänge im Sonnenspectrum würde nachweisen lassen. Dass älteren Beobachtern die Auffindung derselben im Sonnenspectrum nicht gelungen ist, findet bereits eine ausreichende Begründung in der Thatsache, dass diese mit Prismen aus Fluorit und Steinsalz arbeiteten, Materialien, durch welche diese Strahlen nicht hindurchgehen.

Zur Beantwortung der Frage über das Vorhandensein der letzteren in der zu uns gelangenden Sonnenstrahlung unternahmen wir folgenden Versuch.

Wir liessen die von dem vorderseitig belegten Spiegel H eines Heliostaten (vgl. Fig. 1) reflectirte Sonnenstrahlung, nachdem sie mittels des Hohlspiegels σ schwach convergent gemacht war, eine viermalige Reflexion an den Flussspathflächen F_1 bis F_4 erleiden. Als Messinstrument diente die von dem einen von uns construirte lineare Thermosäule T[1]) in Verbindung mit einem empfindlichen, gegen magnetische Störungen geschützten Galvanometer. Die Empfindlichkeit der Thermosäule, welche bei diesen Versuchen mit einem Conus von 2 qcm Oeffnung versehen war, ist annähernd durch die Thatsache definirt, dass die Strahlung einer Kerze in 2 m Entfernung einen Scalenausschlag von ca. 400 mm verursachte, während noch Bruchtheile eines Millimeters deutlich erkennbar waren. Um Störungen durch Luftströmungen und diffuse Strahlen zu vermeiden, befanden sich der Hohlspiegel σ sowie die vier Fluoritflächen und die Thermosäule in einem Kasten K, in dem an geeigneten Stellen Scheidewände angebracht waren. Durch Aufziehen eines in dem Strahlengang befindlichen Glasschirmes m mittels Schnurlaufes konnte von dem Beobachter am Galvanometer der Eintritt der Wärmestrahlen in den Kasten bewirkt werden.

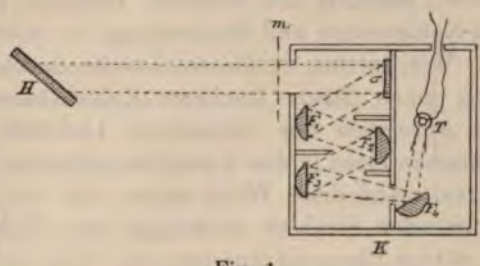


Fig. 1.

1) Eine ausführliche Beschreibung der Thermosäule soll demnächst veröffentlicht werden. (H. Rubens.)

Das Ergebniss des Versuches war ein negatives. Es gelang uns nicht, bei dem Aufziehen des Glasschirmes messbare Ausschläge zu erhalten. Liessen wir dagegen statt der Sonnenstrahlen die durch einen Hohlspiegel parallel gemachten Strahlen eines Zirkonbrenners in den Kasten eintreten, so beobachteten wir einen Galvanometerausschlag von mehr als 200 mm, welcher beim Einschalten einer 5 mm dicken Steinsalzplatte in den Strahlengang vollkommen verschwand, ein Beweis für die richtige Justirung der Flussspathflächen und beträchtliche Empfindlichkeit der Anordnung.

Wir hielten es hiernach für nicht unwahrscheinlich, dass die Reststrahlen des Flussspaths ebenso wie der grösste Theil des bisher untersuchten ultrarothen Spectrums in der Atmosphäre zurückgehalten würden, und es erschien wünschenswerth, zunächst die früheren Versuche über die Absorption von Kohlensäure und Wasserdampf zu wiederholen.

Wir leiteten zu diesem Zwecke durch eine seitliche Oeffnung einen Strom trockener Kohlensäure in den Kasten *K*. Als Anzeichen der vollendeten Luftverdrängung diente das Erlöschen eines in den Kasten eingeführten brennenden Streichholzes. Auf diese Weise waren die von dem Zirkonbrenner kommenden Strahlen gezwungen eine Kohlensäureschicht von ca. 60 cm Länge zu durchsetzen. Vor die Oeffnung des Conus der Thermosäule war bei diesem Versuche eine luftdicht schliessende Chlorsilberplatte gekittet, sodass die Kohlensäure nicht in das Innere des Gehäuses eindringen konnte. Es ist diese Vorsichtsmaassregel nothwendig, weil andernfalls infolge des geringeren Wärmeleitungsvermögens der Kohlensäure die beobachteten Ausschläge auch ohne Mitwirkung der Absorption geändert werden.

Die von der Thermosäule angezeigte Intensität erwies sich indessen als völlig die gleiche, welche mit Luft erfülltem Kasten beobachtet worden war; von einer Absorption der Wärmestrahlen durch die Kohlensäure war also nichts zu bemerken.

Ebensowenig liess sich eine merkliche absorbirende Wirkung des Wasserdampfes nachweisen, wenn der Versuch in der früher beschriebenen Weise angestellt wurde, d. h. wenn man in den Strahlengang einen Wasserdampfstrahl hineinblies.

Da indessen bei dieser Anordnung nur eine ziemlich ge-

ringe Schichtdicke des Dampfes von den Strahlen durchlaufen wird, variirten wir den Versuch in folgender Weise: Vor den Kasten *K* wurde ein 40 cm langes und 5 cm weites gusseisernes Rohr *E* derart angebracht, dass die von dem Hohlspiegel *s* (vgl. Fig. 2) kommenden Strahlen dasselbe in seiner ganzen Länge durchlaufen mussten. Aus einer Kochflasche *F* konnte nach Belieben durch Erhitzen des darin enthaltenen Wassers Dampf durch das Rohr *E* hindurchgeleitet werden, während das letztere durch drei Bunsenbrenner constant auf einer Temperatur über 100° erhalten wurde, um eine Condensation des Wasserdampfes innerhalb des Rohres zu vermeiden. Der Fallschirm *m* befand sich bei diesem Versuch unmittelbar vor dem Zirkonbrenner *Z*, um Fehler, welche durch die Wärmeemission des heissen Rohres entstehen müssten, zu ver-

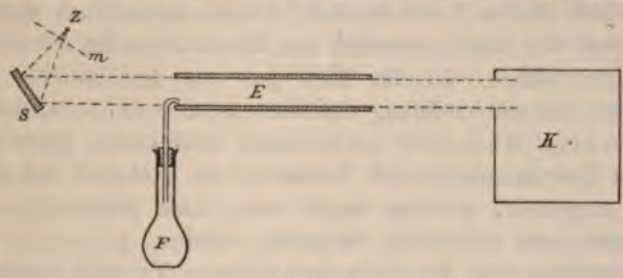


Fig. 2.

meiden. Die Entfernung von der Mündung des Rohres *E* bis zur Eintrittsstelle der Strahlen in den Kasten wurde hierbei genügend gross (ca. 25 cm) gewählt, um ein Eindringen des Dampfes in letzteren unmöglich zu machen. Es ist diese Maassnahme schon deshalb von Wichtigkeit, da sonst Condensation des Wasserdampfes an den reflectirenden Flächen eintreten könnte. Wir haben uns durch besondere Versuche davon überzeugt, dass dies hier keineswegs der Fall war.

Es ergab sich nun, dass die Intensität der Reststrahlen des Flussspaths auf 31 Proc. ihres ursprünglichen Betrages geschwächt wurde, sobald das Rohr *E* mit Wasserdampf gefüllt war. Bei Anwendung einer grösseren Schichtdicke zeigt also der Wasserdampf ein deutlich erkennbares Absorptionsvermögen für diese Strahlen, welches genügend gross ist, um die Erdatmosphäre für dieselben undurchlässig zu machen.

Es lag nach diesem Ergebniss nahe zu untersuchen, ob sich auch eine Emission dieser Strahlen seitens des erhitzten Wasserdampfes nachweisen liesse. Zu diesem Zwecke wurde die Zirkonlampe entfernt und der Schirm m wiederum unmittelbar vor den Kasten K gestellt, im übrigen aber nichts an der bisherigen Anordnung geändert. Wir beobachteten nun folgendes: Wenn das heisse Rohr E mit Luft gefüllt war, so ergab sich beim Aufziehen des Schirmes m ein Ausschlag von 20 mm, der zum allergrössten Theile von der Strahlung des Rohres selbst herrührte. Wurde dann der Dampf hindurchgeleitet, so wuchs der Ausschlag auf 25 mm; wir erhielten also eine deutliche Emission des Wasserdampfes, deren Betrag ziemlich genau durch die Differenz dieser Ausschläge dargestellt wird.

Nach diesem Versuche liess sich erwarten, dass auch das Spectrum des Bunsenbrenners die Reststrahlen des Flussspaths enthalten würde. In der That gab ein gewöhnlicher Dreibrenner, vor die Oeffnung des Kastens K gestellt, Ausschläge von 25 mm. Auch hier wurde durch Einschalten einer 5 mm dicken Steinsalzplatte eine Probe auf die Reinheit der Strahlung angestellt, und es ergab sich, dass letztere von der Steinsalzplatte vollständig absorbirt wurde.

Nachdem wir fernerhin durch einen Versuch festgestellt hatten, dass auch die Reststrahlen des Quarzes in beträchtlicher Intensität in der Strahlung des Bunsenbrenners vorhanden seien, beschlossen wir, eine systematische Untersuchung des spectralen Verlaufes seiner Emission, sowie der Emission und Absorption von Wasserdampf und Kohlensäure gesondert im Bereiche langer Wellen vorzunehmen.

Hrn. Paschen's[1]) sorgfältige Messungen über Emission und Absorption dieser Gase beziehen sich auf das Spectralgebiet, welches unmittelbar hinter dem sichtbaren Spectrum beginnt und ungefähr bis zur Wellenlänge $\lambda = 9\,\mu$ reicht, eine Grenze, welche infolge der Absorption des zur Erzeugung des Spectrums dienenden Fluoritprismas nicht überschritten werden konnte. Unsere Beobachtungen setzen an dieser Stelle ein und erstrecken sich ungefähr bis zur Wellenlänge $\lambda = 20\,\mu$.

1) F. Paschen, Wied. Ann. **51.** p. 1. 1894; **52.** p. 209. 1894; **53.** p. 335. 1894.

Emissionsspectra.

Wir begannen mit der Untersuchung der Emission des Bunsen'schen Brenners. Zur Erzeugung des Spectrums diente ein grosses, von dem einen von uns bereits mehrfach benutztes Spiegelspectrometer[1]), auf dessen Tischchen sich ein Sylvinprisma von 6 cm Höhe befand, welches einen brechenden Winkel von 43° 57′ 50″ besass und die Objective der Spiegelteleskope von 5,5 cm Oeffnung und 56 cm Brennweite nahezu vollständig ausfüllte. Eine automatische Vorrichtung hielt das Prisma stets auf Minimum der Ablenkung. Die Dispersion wurde nach den Beobachtungen berechnet, welche der eine von uns in Gemeinschaft mit Hrn. Trowbridge[2]) vor kurzem veröffentlicht hat. Hiernach erstreckt sich das Spectrum von der D-Linie bis $9\,\mu$ über ein Bereich von 1° 33′, und von 9—$20\,\mu$ über 3° 21′. Für Untersuchungen in diesem letzteren Spectralbezirke sind somit die Bedingungen erheblich günstiger. Auch sind im Bereich dieser Wellenlängen keine scharfen Absorptionsstreifen des Sylvins vorhanden, wie solche bei $\lambda = 3{,}20$ und $7{,}08\,\mu$ beobachtet worden sind, sondern die Absorption beginnt bei $13\,\mu$ und nimmt von da an sehr langsam und stetig zu. Eine rohe Schätzung ergiebt, dass bei $\lambda = 18\,\mu$ noch ungefähr 70 Proc., bei $\lambda = 20\,\mu$ noch angenähert 30 Proc. der auffallenden Energie durch das Prisma hindurch gehen.

Die Beobachtung der Energie geschah, wie bei den früheren Versuchen, mit Hülfe einer für Messungen im Spectrum construirten linearen Thermosäule. Durch eine Anzahl rechteckiger Diaphragmen, deren schmalstes sich in unmittelbarer Nähe der Thermosäule befand und 0,6 mm breit war, wurden die 15 in einer verticalen Linie angeordneten ungeradzahligen Löthstellen ausgeblendet. Unmittelbar hinter der Thermosäule war ein blankes Kupferblech angebracht, um einen Theil der zwischen den einzelnen Elementen hindurchgehenden Energie durch Reflexion noch auf die Löthstellen gelangen zu lassen. In dem hier in Betracht kommenden Spectralgebiete ist das Reflexionsvermögen des Kupfers hinreichend constant,

1) Eine kurze Beschreibung des Instrumentes findet sich Wied. Ann. **54.** p. 270. 1894.

2) H. Rubens u. A. Trowbridge, Wied. Ann. **60.** p. 724. 1897.

sodass merkliche Fehler in der Energievertheilung durch Anwendung des Kupferspiegels nicht vorkommen können.[1]) Zur Ermöglichung optischer Einstellungen waren in dem Kupferblech drei horizontale schlitzartige Oeffnungen angebracht. Die theoretische Temperaturempfindlichkeit der Thermosäule, welche aus 0,1 mm dicken Eisen- und Constantandrähten bestand, berechnet sich zu $15 \times 53 = 800 \cdot 10^{-6}$ Volt pro Celsiusgrad. Ihr innerer Widerstand betrug ca. 7 Ohm, der äussere Widerstand des Stromkreises (Galvanometer, Zuleitungsdrähte) wenig über 5 Ohm. Die meist angewandte Stromempfindlichkeit des Galvanometers war angenähert $3{,}3 \cdot 10^{-10}$ Amp. pro Millimeter Ausschlag. Aus diesen Daten ergiebt sich, dass einem Galvanometerausschlage von 1 mm eine Temperaturerhöhung der ungeradzahligen Löthstellen von $5{,}9 \cdot 10^{-6}$ Celsiusgraden entspricht. Mit dieser Empfindlichkeit war, vor allem in den Abendstunden, eine sehr befriedigende Constanz der Nulllage und dementsprechend grosse Genauigkeit der Messung verbunden, welche es uns gestattete, die Zahl der Einzelbeobachtungen erheblich zu vermindern und die Zeitdauer der Versuchsreihe sehr herab zu setzen. Es war dies insbesondere bei den Absorptionsmessungen von grosser Wichtigkeit, bei welchen die Constanz der Wärmequelle während einer Versuchsreihe die Voraussetzung bildet. Infolge der geringen Wärmecapacität der Thermosäule war die Erwärmung und Abkühlung der Löthstellen nach wenigen Secunden vollendet, sodass sich das Instrument beim Aufziehen und Herablassen des Fallschirmes ebenso verhielt wie ein Bolometer.

Die Strahlung wurde von vier Bunsen'schen Dreibrennern ausgesandt, die in der Verlängerung der Axe des Spaltrohres hintereinander aufgestellt waren. Durch Anwendung eines vorderseitig versilberten Planspiegels, welcher hinter den Brennern angebracht war, wurde die Zahl der strahlenden Flammen noch praktisch verdoppelt und hierdurch eine erhebliche Steigerung der Energie herbeigeführt.

Eine der wesentlichsten Fehlerquellen, welche die Messungen in diesen Spectralgebieten grosser Wellenlängen sehr

1) Diese Thatsache folgt aus Beobachtungen, welche in dem hiesigen physik. Institut angestellt, aber noch nicht veröffentlicht worden sind.

erschwert, ist die durch fremde Strahlen hervorgebrachte Unreinheit des Spectrums. Diese fremden Strahlen gehören bis auf einen verschwindenden Bruchtheil den kurzwelligen Spectralgebieten mit grosser Energie ($1-7\,\mu$) an und können daher durch Benutzung eines Flussspathschirmes an Stelle des Glasschirmes, welcher diese fremden Strahlen hindurchlässt, dagegen die zu untersuchenden von grosser Wellenlänge absorbirt, bis auf einen sehr geringen, von der Reflexion des Flussspathschirmes herrührenden, nur noch 6—7 Proc. betragenden Theil praktisch beseitigt werden. Es ist dieses Verfahren theoretisch allerdings nicht ganz so correct wie die Anwendung doppelter spectraler Zerlegung, doch besitzt es den praktischen Vortheil der grösseren Einfachheit und vermeidet die erheblichen Energieverluste, welche mit doppelter Zerlegung stets verbunden sind. Beide Methoden liefern, wie wir uns durch Untersuchung der selectiven Absorption des Steinsalzes überzeugt haben, innerhalb der Grenze der Beobachtungsfehler die gleichen Resultate. Wir haben uns deshalb in den Spectralgebieten jenseits $12\,\mu$ zumeist eines Flussspathschirmes bedient.

Jenseits der Grenze $\lambda = 18\,\mu$ ist bereits die Anwendung eines Steinsalzschirmes zulässig, wenn man denselben von grösserer Dicke wählt. Wir benutzten in diesem Theile des Spectrums mehrfach eine 23 mm dicke Steinsalzplatte als Schirm, welche bei $18\,\mu$ noch 4,9, bei $19\,\mu$ noch 0,1 Proc. Durchlässigkeit besitzt.[1]) Die mit Hülfe des Steinsalzschirmes erhaltenen Resultate zeigten gegenüber den durch Anwendung des Flussspathschirmes gewonnenen keine merklichen Abweichungen.

Der Vollständigkeit halber und zugleich zur Prüfung unserer Versuchsanordnung wurde auch das bereits von Paschen untersuchte kurzwellige Gebiet in dem Emissionsspectrum des Bunsenbrenners durchmessen; wir betonen aber ausdrücklich an dieser Stelle, dass es sich hier wegen der geringen Dispersion und selectiven Absorption des Sylvins nicht um Messungen handeln konnte, welche den Paschen'schen als ebenbürtig an die Seite gestellt werden dürfen. Die Spaltbreite

1) Vgl. H. Rubens u. A. Trowbridge, l. c. p. 786.

betrug 0,2 mm, die Breite der Thermosäule 0,6 mm (vgl. oben). Die Beobachtungsergebnisse sind in Fig. 3 graphisch dargestellt. Die Ordinaten bezeichnen die Galvanometerausschläge,

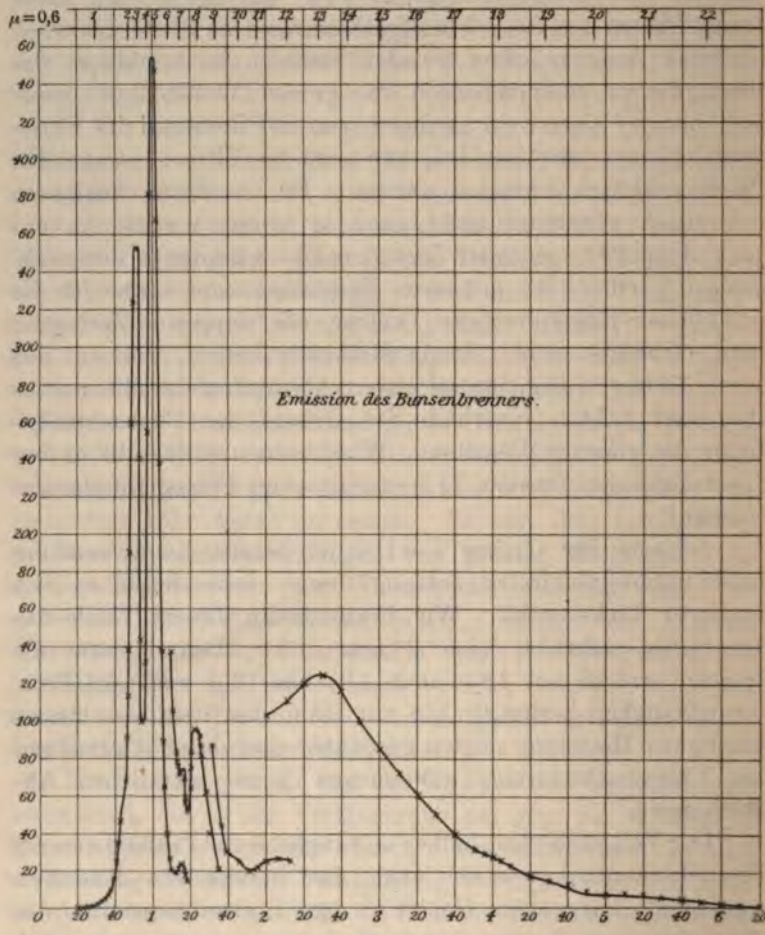


Fig. 3.

die Abscissen die Differenzen der Minimalablenkungen gegen diejenigen der *D*-Linie, bez. der Wellenlängen. Eine genauere Betrachtung der Energiecurve zeigt, dass sämmtliche stärkeren Emissionsmaxima des Wasserdampfes und der Kohlensäure an den gleichen Stellen des Spectrums vorhanden sind, an

welchen sie im Dispersionsspectrum des Fluorits von Hrn. Paschen beobachtet worden sind, mit Ausnahme der Erhebung bei $\lambda = 5{,}4\,\mu$, welche dem Emissionsspectrum des Wasserdampfes angehört und welche hier von der starken Emissionsbande der Kohlensäure bei $\lambda = 4{,}40\,\mu$ noch vollständig überdeckt wird. Bei der benutzten Spaltbreite war die Energie im Spectrum bis $\lambda = 7{,}4\,\mu$ zur Beobachtung ausreichend; an dieser Stelle wurde eine Erweiterung des bilateralen Spaltes auf 0,4 mm und dann auf 1 mm vorgenommen und mit dieser Spaltbreite die Messungen bis $\lambda = 9{,}1$ bez. bis $\lambda = 12\,\mu$ fort-

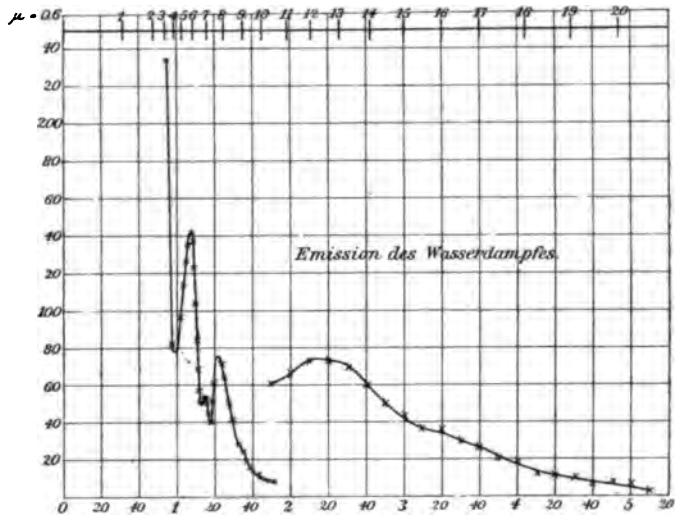


Fig. 4.

gesetzt, worauf eine abermalige Vermehrung der Spaltbreite auf 5,5 mm nothwendig wurde. Dementsprechend verläuft die Curve der Fig. 3 in einzelnen Absätzen.

In dem jenseits der Wellenlänge $\lambda = 9\,\mu$ gelegenen, hier zum ersten Mal wiedergegebenen Theile der Energiecurve nimmt die Emission scheinbar einen mehr continuirlichen Charakter an. Die Curve zeigt bei $\lambda = 10{,}7\,\mu$ ein Minimum, bei $\lambda = 13{,}1\,\mu$ ein wenig ausgeprägtes Maximum und nähert sich dann asymptotisch der Abscissenaxe. Durch Verminderung der Spaltbreite ist es uns nicht gelungen, diese breite Bande, welche sich von $\lambda = 11\,\mu$ bis über $\lambda = 20\,\mu$ hinaus erstreckt,

in einzelne Streifen aufzulösen. Dagegen lehren die weiter unten mitgetheilten Absorptionsversuche, dass es sich hier dennoch um eine grössere Zahl von benachbarten Banden handelt.

Um festzustellen, welchen Antheil der erhitzte Wasserdampf an der Strahlung des Bunsen'schen Brenners im Gebiete der grösseren Wellenlängen besitzt, brachten wir nunmehr eine Wasserstoffflamme vor den Spalt unseres Spectralapparates. Um zu bewirken, dass eine möglichst dicke Wasserdampfschicht zum Strahlen gebracht werde, hatten wir die Wasserstoffflamme gegen die Collimatoraxe unter einem sehr spitzen Winkel geneigt. Ferner wurde die in den Spalt gelangende Strahlung durch Anwendung eines Hohlspiegels verstärkt. Fig. 4 zeigt die Resultate der Beobachtungen, welche wiederum, wie aus dem sprungweisen Verlauf der Curve ersichtlich, mit verschiedenen Spaltbreiten (0,5 bez. 3,5 mm) erhalten wurden. Die Curve enthält in ihrem ersten Theile das in Fig. 3 fehlende, von der Emissionsbande der Kohlensäure bei $\lambda = 5{,}4\,\mu$ überdeckte Maximum des Wasserdampfes, welches Hr. Paschen angegeben hat. Jenseits $9\,\mu$ zeigt die Curve nahezu den gleichen Verlauf wie Fig. 3.

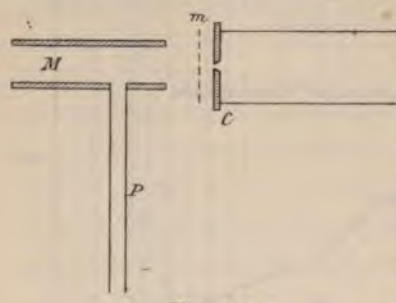


Fig. 5.

Das Emissionsspectrum der erhitzten Kohlensäure untersuchten wir in folgender Weise. Wir brachten (vgl. Fig. 5) vor den Spectrometerspalt C ein 25 cm langes und 4 cm weites Messingrohr M, das durch einen Dreibrenner auf hoher Temperatur gehalten wurde. In dieses mündete seitlich ein Platinrohr P von 14 cm Länge, dessen Durchmesser 8 mm betrug und welches durch einen zweiten Dreibrenner auf helle Rothgluth erhitzt wurde. In dieses wurde aus einem Gasometer ein stetiger Strom trockener Kohlensäure geleitet und dadurch zum Strahlen gebracht. Wir überzeugten uns durch Versuche, dass von den zum Heizen dienenden Brennern, sowie von den Wänden des heissen Rohres keine Strahlung in das Spectrometer gelangen konnte.

Der Anblick der Energiecurve in Fig. 6, welche die Resultate unserer Beobachtungen über die Emission der heissen Kohlensäure darstellt, lehrt uns, dass ausser den bereits bekannten Emissionsbanden bei $\lambda = 4{,}4\,\mu$ und $\lambda = 2{,}7\,\mu$ ein drittes Maximum vorhanden ist, dessen höchste Erhebung angenähert bei $\lambda = 14{,}1\,\mu$ liegt. Dasselbe tritt in der Emissionscurve des Bunsenbrenners vermuthlich nur deshalb nicht hervor, weil es

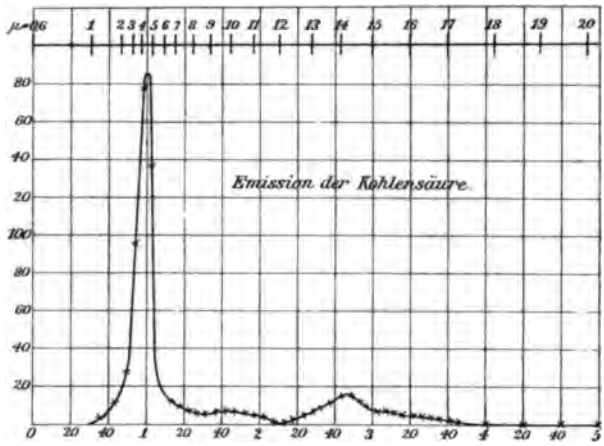


Fig. 6.

von dem nahe gelegenen erheblich stärkeren Emissionsmaximum des Wasserdampfes überdeckt wird.

Absorptionsspectra.

Die in dem Vorstehenden mitgetheilten Versuche über Emission können aus mehreren Gründen nur ein mangelhaftes Bild für die spectralen Eigenschaften der untersuchten Gase liefern. Einmal nämlich ist die beobachtete Energie der Strahlung so gering, dass jenseits $9\,\mu$ z. Th. sehr grosse Spaltbreiten (bis 5,5 mm) angewandt werden mussten; das untersuchte Spectrum ist deshalb sehr unrein, und die Möglichkeit ausgeschlossen, Einzelheiten zu beobachten, welche sich im Bereiche einiger Winkelminuten abspielen. Ferner ist die Lage der Maxima und Minima durch drei Nebenumstände beeinflusst, welche sich nur theilweise eliminiren lassen. Es sind dies erstens die Temperatur der Strahlungsquelle, durch welche bekanntlich die kurzen Wellen relativ um so mehr bevorzugt

werden, je höher dieselbe ist, zweitens die Dispersion und drittens die Absorption des Prismas. Wir haben es deshalb unterlassen, weitergehende Schlüsse aus den angeführten Emissionsbeobachtungen zu ziehen und dieselben nur deshalb kurz mitgetheilt, weil sie eine gute Controle der nun folgenden Absorptionsmessungen bilden.

Bei den Absorptionsmessungen diente ein Zirkonbrenner als Strahlungsquelle, dessen Strahlen mit Hülfe von einem oder mehreren Hohlspiegeln auf den Spectrometerspalt concentrirt wurden. In den Strahlengang war in geeigneter Weise eine Wasserdampf- oder Kohlensäureschicht eingeschaltet. Den verschiedenen Eigenschaften beider Gase entsprechend mussten wir in beiden Fällen wesentlich verschiedene Einrichtungen treffen. Fig. 7 stellt die Versuchsanordnung dar, welche wir bei der Untersuchung der Absorption des Wasserdampfes be-

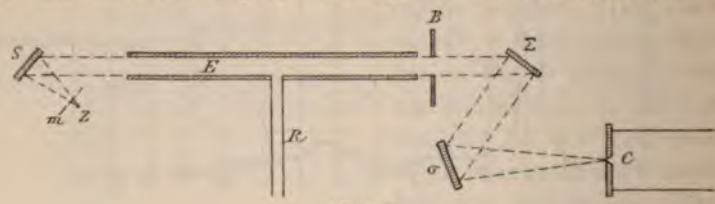


Fig. 7.

nutzten. Von dem Zirkonblättchen Z ausgehend, werden die Strahlen durch den Hohlspiegel S parallel gemacht und durchlaufen dann das 75 cm lange gusseiserne Rohr E, welches von unten durch vier Bunsen'sche Brenner auf über 100° erhitzt und durch das seitlich einmündende Messingrohr R mit einem permanenten Wasserdampfstrom beschickt werden kann. Unmittelbar hinter dem gusseisernen Rohre befindet sich eine kreisförmige Blende B, welche die Strahlung der erhitzten Rohrwand ausschliesst und ein Planspiegel Σ, welcher die aus dem Rohr austretenden Strahlen nach dem Hohlspiegel σ hin reflectirt, von wo sie auf dem Spalt des Spectrometers vereinigt werden. Diese Einrichtung, welche in vielen Punkten mit der von Hrn. Paschen gewählten übereinstimmt, gestattete uns in rascher Aufeinanderfolge Beobachtungen anzustellen, wenn sich das eine Mal Luft, das andere Mal Wasserdampf in dem Rohre E befand und ermöglichte uns hierdurch die

Absorption einer 75 cm dicken Wasserdampfschicht unabhängig von der im Spectrum herrschenden Energievertheilung zu ermitteln, während an die Constanz der Lichtquelle nicht allzu hohe Anforderungen gestellt wurden.

Die Versuchsanordnung, welche wir zur Beobachtung des Absorptionsspectrums der Kohlensäure anwandten, war folgende (vgl. Fig. 8). Einige Centimeter oberhalb eines 30 cm tiefen, 12 cm breiten und 30 cm langen Holzkastens K befand sich der horizontal gestellte Zirkonbrenner Z. Durch ein kreisförmiges Loch, welches in dem Deckel des Kastens angebracht war, fielen die Strahlen auf einen auf dem Boden des Kastens liegenden Hohlspiegel S, welcher dieselben durch ein zweites im Deckel vorhandenes Loch gegen einen Planspiegel Σ reflectirte. Von hier aus gelangten die Strahlen auf den Spalt des Spectrometers C, und zwar war die Brennweite des Spiegels S so gewählt, dass ein scharfes Bild des Zirkonblättchens in der Spaltebene erzeugt wurde. Dicht über dem Boden des Kastens mündete ein Glasrohr r, durch welches ein Strom trockener Kohlensäure aus einem Gasometer permanent durch den Kasten hindurch geleitet werden konnte. Der Kasten wurde durch Zuschmieren aller Fugen und Ritzen mit Wachs sorgfältig gedichtet, sodass die Kohlensäure nach Verdrängung der Luft nur durch die beiden im Deckel angebrachten Oeffnungen entweichen konnte. Die mittlere Weglänge, welche von den Strahlen im Kasten zurückgelegt wurde, betrug nahezu 65 cm. Da die Vorversuche sehr bald ergaben, dass sich die Absorption der Kohlensäure jenseits $9\,\mu$ nur auf ein sehr kleines Gebiet erstreckt, konnten die Versuche hier in der Weise angestellt werden, dass hintereinander drei Energiecurven aufgenommen wurden, die erste, wenn Luft in dem Kasten war, die zweite, wenn sich trockene Kohlensäure darin befand und die dritte, welche zur Controle diente, unter denselben Bedingungen

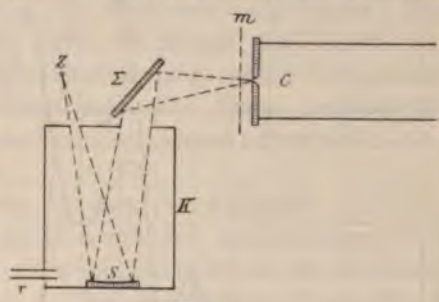


Fig 8.

wiederum wie die erste. Der Ersatz der Kohlensäure im Kasten durch Zimmerluft geschah, indem man das in den Kasten einmündende Glasrohr mit einer Wasserluftpumpe verband, wodurch die Kohlensäure abgesaugt wurde und die Zimmerluft durch die Oeffnungen des Deckels nachströmte.

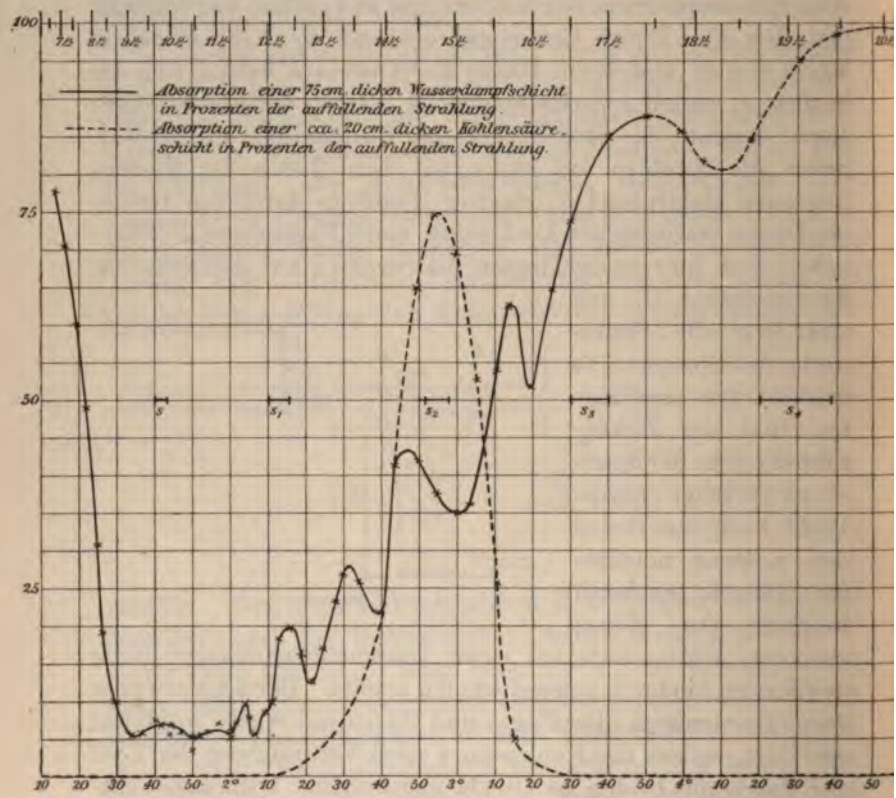


Fig. 9.

Die Resultate unserer Absorptionsmessungen sind in den Curven der Fig. 9 graphisch dargestellt. Die Beobachtungen konnten wegen der ungemein grossen Energie der Lichtquelle mit ziemlich geringer Spaltbreite ausgeführt werden. Sämmtliche Messungen, welche sich auf Kohlensäure beziehen, sind mit 1 mm Spaltbreite ausgeführt. Bei der Beobachtung des Absorptionsspectrums des Wasserdampfes variirt die Spaltbreite zwischen 0,5 und 3,0 mm. Dieselbe betrug zwischen 7 μ und

11 μ 0,5 mm, zwischen 11 μ und 14 μ 0,8 mm, zwischen 14 μ und 16 μ 1,1 mm, zwischen 16 μ und 17,6 μ 1,7 mm und zwischen 17,5 μ und 20 μ 3,0 mm, während die Thermosäule unverändert 0,6 mm breit war. Die scheinbare Breite der Spalte in Minuten ist in Fig. 9 durch die Länge der Linien $s, s_1 \ldots s_4$ dargestellt. Bei $\lambda = 17{,}5\ \mu$ betrugen die Ausschläge mit und ohne Einschaltung der Wasserdampfschicht noch 22 bez. 2,6 mm. Wir haben daher, entsprechend der hierdurch bedingten geringeren Genauigkeit, von dieser Wellenlänge ab den Verlauf der Absorption durch eine punktirte Linie angedeutet.

In den Curven der Fig. 9 sind, ebenso wie bei den oben gegebenen Emissionscurven, die Ablenkungswinkel α oder richtiger deren Differenzen gegenüber der Minimalablenkung für die Natriumlinie $\alpha_D - \alpha_\lambda$ als Abscissen aufgetragen. Die Ordinaten werden gebildet durch die Menge der absorbirten Energie, wenn die einfallende Energiemenge gleich 100 gesetzt wird. Eine an dem oberen Rand der Figur angebrachte Teilung giebt die den verschiedenen Ablenkungswinkeln entsprechenden Wellenlängen.

Der Wasserdampf zeigt in dem Spectralgebiet zwischen $\lambda = 9\ \mu$ und $\lambda = 11\ \mu$, verglichen mit den kurzwelligeren und langwelligeren Theilen des ultrarothen Spectrums nur schwache Absorption. Hieraus folgt das bei der Emission beobachtete Minimum bei $\lambda = 10{,}7\ \mu$. Jenseits 11 μ beginnt die Absorption wiederum zu wachsen und wird bei $\lambda = 20\ \mu$ nahezu vollständig, wodurch das bei $\lambda = 13{,}1\ \mu$ beobachtete Emissionsmaximum seine Erklärung findet. In dem Spectralgebiet zwischen $\lambda = 11\ \mu$ und $\lambda = 18\ \mu$ besitzt der Wasserdampf sechs deutlich hervortretende Absorptionsmaxima, welchen nach unseren Beobachtungen die Wellenlängen $\lambda = 11{,}6$, 12,4, 13,4, 14,3, 15,7 und 17,5 zukommen.

Auch im Gebiet kürzerer Wellenlängen, zwischen $\lambda = 9\ \mu$ und $\lambda = 11\ \mu$ ist höchst wahrscheinlich eine Anzahl solcher Absorptionsbanden vorhanden, von denen zwei in der Curve angedeutet sind, doch ist hier offenbar die Dispersion unseres Sylvinprismas zur vollständigen Trennung derselben nicht mehr ausreichend. Dasselbe gilt für die zwischen $\lambda = 7\ \mu$ und $\lambda = 9\ \mu$ gelegenen Theile des Spectrums, welche wir hinzugefügt

haben, um einen Anschluss an die Paschen'schen Beobachtungen zu gewinnen. Hrn. Paschen's Beobachtungen geben für eine 7 cm dicke Wasserdampfschicht zwischen den Wellenlängen 6,53 μ und 8,26 μ eine continuirliche Abnahme der Absorption von 82,3 auf 8,0 Proc., sind also mit unseren Messungen qualitativ in guter Uebereinstimmung. Eine quantitative Vergleichung unserer Versuchsresultate mit denen des Hrn. Paschen scheint indessen nicht möglich, da sich das Absorptionsgesetz auf Spectra nicht anwenden lässt, welche aus einzelnen schmalen Absorptionsstreifen bestehen, deren Trennung infolge der Unreinheit des Spectrums nicht gelingt. Es geht dies schon aus Hrn. Paschen's eigenen Messungen hervor, welcher beispielsweise bei $\lambda = 7{,}87\ \mu$ für eine 7 cm dicke Wasserdampfschicht 12,5 Proc.[1]), für eine 33 cm dicke Wasserdampfschicht 13 Proc.[2]) Absorption findet. Auch hat Hr. Ångström bei der Untersuchung des Absorptionsspectrums anderer Gase ähnliche Beobachtungen gemacht.

Unsere Versuche, welche zur Ermittelung des Absorptionsspectrums der Kohlensäure in der oben beschriebenen Weise angestellt wurden, liessen sehr bald erkennen, dass man es nur mit einem einzigen Absorptionsstreifen zu thun hatte, dessen Maximum angenähert bei $\lambda = 14{,}7\ \mu$ liegt. Indessen erwies sich die Dicke der absorbirenden Kohlensäureschicht als zu gross, um ein deutliches Bild des spectralen Verlaufes der Absorption zu geben, da zwischen den Wellenlängen 14 μ und 15,5 μ nahezu vollständige Auslöschung der Energie eintrat. Wir füllten daher den Kasten nur bis ungefähr $^1/_3$ seiner Höhe mit Kohlensäure und erhielten dann das durch die punktirte Curve der Fig. 9 wiedergegebene Absorptionsspektrum. Das gesammte Absorptionsgebiet beschränkt sich auf das Intervall $\lambda = 12{,}5$ bis $\lambda = 16\ \mu$, das Maximum liegt bei 14,7 μ. Ausserhalb dieses Bereiches war zwischen den Grenzen 8 bis 20 μ nicht die geringste Absorption nachweisbar, auch wenn der Kasten mit Kohlensäure vollständig gefüllt war. Es ist hiernach das von uns beobachtete Emissionsspectrum der Kohlensäure leicht erklärlich. Das Maximum der ausgestrahl-

1) Paschen, Wied. Ann. **52.** p. 214. 1894.
2) Paschen, Wied. Ann. **51.** p. 19. 1894.

ten Energie wird infolge der drei oben genannten Umstände nach der Seite der kürzeren Wellen verschoben und erscheint bei 14,1 μ (vgl. Fig. 6).

Die Schärfe dieses bei $\lambda = 14{,}7\ \mu$ gelegenen Absorptionsstreifens ist so gross, dass derselbe infolge des Kohlensäuregehaltes der Zimmerluft in jeder Energiecurve deutlich hervortritt, während die Absorptionsbanden des Wasserdampfes bei mittleren Feuchtigkeitsgehalt auf diesem Wege nicht beobachtet werden können.

Aus den in dem Vorstehenden mitgetheilten Beobachtungen geht hervor, dass die Erdatmosphäre für die Strahlen von der Wellenlänge 12—20 μ ebenso wie für diejenigen der Wellenlänge 24,4 μ vollkommen undurchlässig sein muss. In der That erstrecken sich die Beobachtungen Langley's im Spectrum der Sonne und des Mondes nur bis zu Minimalablenkungen seines Steinsalzprismas von ca. 36°. Es entspricht dies einer äussersten Wellenlänge von 10—11 μ.

Für die praktische Meteorologie ist freilich die Thatsache, dass die Sonnenstrahlen jenseits der Grenze $\lambda = 12\ \mu$ in der Erdatmosphäre absorbirt werden, von geringer Bedeutung, da die Energie dieser Strahlen, verglichen mit der Gesammtemission der Sonne, sehr klein ist.

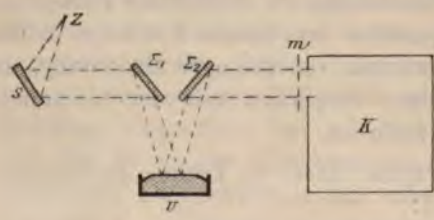
Charlottenburg, Physik. Inst. d. Techn. Hochschule,
December 1897.

(Eingegangen 30. December 1897.)

9. *Ueber die Durchlässigkeit einiger Flüssigkeiten für Wärmestrahlen von grosser Wellenlänge; von H. Rubens und E. Aschkinass.*

In der vorstehenden Untersuchung gelangten wir zu dem Ergebniss, dass der Wasserdampf in grösserer Schichtdicke die Reststrahlen des Flussspaths merklich absorbirt. Es erschien uns von Interesse, im Anschluss hieran auch einige Versuche über die Durchlässigkeit des flüssigen Wassers für diese Strahlen anzustellen und zugleich diese Beobachtungen auch auf einige andere Flüssigkeiten auszudehnen.

Bei der Ausführung solcher Versuche ist nur eine wesentliche Schwierigkeit zu überwinden. Gewöhnlich bedient man sich bei derartigen Absorptionsmessungen eines Troges mit planparallelen festen Wänden, der zur Aufnahme der betreffenden Flüssigkeit bestimmt ist. In unserem Falle mussten wir aber auf die Anwendung eines solchen Gefässes verzichten, da ausser Chlorsilber und Sylvin zur Zeit kein fester Körper bekannt ist, welcher grössere Mengen der zu untersuchenden Strahlung hindurchlässt, beide Stoffe jedoch für den vorliegenden Zweck sehr ungeeignet sind.



Wir bedienten uns deshalb der folgenden Versuchsanordnung, welche es uns ermöglichte, eine planparallele Flüssigkeitsschicht allein von den Strahlen durchdringen zu lassen und den Durchgang derselben durch feste Körper gänzlich zu vermeiden.

Die von dem Zirkonbrenner Z, bez. den Hohlspiegel S (vgl. Figur) kommenden Strahlen wurden von einem Planspiegel Σ_1 nach unten geworfen, wo sie an der Oberfläche einer Quecksilberschicht, die sich in der Schale U befand,

unter möglichst spitzem Winkel reflectirt wurden. Nach Reflexion an einem zweiten Planspiegel Σ_2 gelangten sie dann in den Kasten K, welcher wiederum, wie in der vorstehenden Untersuchung, den bilderzeugenden Hohlspiegel, der vier reflectirenden Flussspathflächen und die Thermosäule enthielt. Nachdem bei dieser Anordnung die Intensität die Reststrahlen durch einige Ausschläge gemessen war, wurde das Quecksilber mit einer Wasserschicht von einigen Millimetern Dicke bedeckt, und abermals die Intensität der Strahlung in gleicher Weise gemessen. Diese ergab sich nunmehr als sehr gering und betrug nur wenige Procente des früheren Werthes, ein Betrag, der sicherlich zum grössten Theile, wahrscheinlich sogar vollständig, von der Reflexion an der Wasseroberfläche herrührte.

Hieraus lässt sich zweierlei schliessen: erstens ist das Absorptionsvermögen des flüssigen Wassers für unsere Strahlen ein recht hohes; auch bei Anwendung einer ungefähr halb so dicken Wasserschicht war die zur Thermosäule gelangende Intensität innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler dieselbe wie vorher. Zweitens kann man einen Schluss auf den Brechungsexponenten des Wassers für die Reststrahlen des Flussspaths ziehen. Die bekannte Fresnel'sche Formel besagt ja, dass das Verhältniss der reflectirten Energie zur auffallenden gleich $(n-1)^2/(n+1)^2$ ist. Aus den genannten Beobachtungen ergiebt sich daher, dass hier der Brechungsexponent des Wassers noch von derselben Grössenordnung ist, wie für das sichtbare Spectralgebiet, und dass der Uebergang zu dem hohen Werthe $n = 9$, der für Hertz'sche Schwingungen beobachtet ist, erst jenseits $24\,\mu$ stattfinden wird.

Es wurden nun nach der gleichen Methode noch einige andere Flüssigkeiten auf ihr Absorptionsvermögen für die Flussspathstrahlen hin untersucht. Die hierbei gewonnenen Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. In derselben bedeuten die in der 2. bez. 3. Columne stehenden Zahlen die beobachtete Intensität, wenn das in der Schale U befindliche Quecksilber von einer 2,5, bez. 5 mm dicken Schicht der in der 1. Columne bezeichneten Flüssigkeit bedeckt war. Die von der freien Quecksilberoberfläche reflectirte Intensität ist hierbei $= 100$ gesetzt und das Reflexionsvermögen des

Quecksilbers = 1 angenommen, eine Voraussetzung, die nach früheren Versuchen [1]) wohl zulässig erscheint.

	Wirksame Schichtdicke	
	5 mm	10 mm
Aethylalkohol	5	4
Schwefelkohlenstoff	23	14
Benzol	49	20
Phenol	5	
Xylol	9	5

Hiernach erweist sich Benzol für diese Strahlen als die durchlässigste der bisher untersuchten Substanzen. Denn selbst von Chlorsilber werden sie beträchtlich stärker absorbirt. [2]) Ebenso zeigt Schwefelkohlenstoff eine ziemlich geringe Absorption, auch Xylol eine noch merkliche Durchlässigkeit. Es ist immerhin bemerkenswerth, dass diese drei Substanzen derjenigen Klasse von Stoffen angehören, für welche das Quadrat des nach der Cauchy'schen Formel für unendlich lange Wellen extrapolirten Brechungsindex der Dielectricitätsconstante angenähert gleich ist. Auch ist die Gültigkeit der Cauchy'schen Formel innerhalb des untersuchten Bereiches ($\lambda = 0{,}48$ bis $\lambda = 1{,}8\ \mu$) für diese Substanzen von dem einen von uns in einer früheren Abhandlung nachgewiesen worden [3]).

Das Phenol wurde in geschmolzenem Zustande untersucht, nachdem das Quecksilber zuvor erwärmt worden war. Die chemische Constitution dieser Substanz unterscheidet sich bekanntlich von der des Benzols nur dadurch, dass an die Stelle eines Wasserstoffatoms eine Hydroxylgruppe getreten ist. Nach obiger Tabelle wird nun durch das Eintreten des Hydroxyls die Durchlässigkeit auf einen sehr geringen Betrag herabgesetzt. Der gleiche Einfluss dieser Atomgruppe auf die Absorption ist bereits früher auch in anderen Spectralgebieten beobachtet worden. [4])

1) H. Rubens u. E. F. Nichols, Wied. Ann. **60.** p. 447. 1897.
2) H. Rubens u. A. Trowbridge, Wied. Ann. **60.** p. 737. 1897.
3) H. Rubens, Wied. Ann. **45.** p. 238. 1892.
4) Vgl. z. B. P. Drude, Zeitschr. f. phys. Chem. **23.** p. 267. 1897; M. Ransohoff, Inaug.-Diss. Berlin 1897

Ein Haupterforderniss, um mit der Versuchsanordnung, welche bei den mitgetheilten Untersuchungen benutzt wurde, zuverlässige Resultate zu erlangen, besteht offenbar darin, die Niveaus des Quecksilbers, sowie der anderen Flüssigkeiten möglichst ruhig zu erhalten, da ja auch bei schwachen Bewegungen derselben die Intensität der reflectirten Strahlung erheblichen Schwankungen unterworfen ist. Wir verwandten daher besondere Sorgfalt auf die Stabilität der ganzen Anordnung und erreichten es, dass wir während eines längeren Zeitraums stets die gleichen Ausschläge erhielten, solange an der Aufstellung nichts geändert wurde.

Charlottenburg, Physik. Inst. d. Techn. Hochschule, December 1897.

(Eingegangen 30. December 1897.)

10. *Ueber Lichtknoten in Kathodenstrahlenbündeln unter dem Einflusse eines Magnetfeldes;* *von E. Wiedemann und A. Wehnelt.*

Geht von einer ebenen Kathode K (Fig. 1) ein Bündel paralleler Kathodenstrahlen $k_1, k_2 \ldots k_n$ entgegen einem Kraftlinienbündel $l_1, l_2 \ldots l_n$, das von einem Pole P ausgeht oder zu ihm hinläuft, so wird dasselbe, wie von verschiedenen Seiten nachgewiesen ist, zu einem convergirenden Kegel gesammelt, dessen Spitze bei dem Pole P liegt.

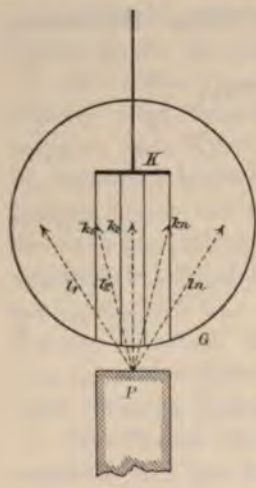


Fig. 1.

Hr. K. Birkeland[1]) hat gefunden, dass beim Annähern von P aus grösserer Entfernung an die Glaswand G abwechselnd kleinere und grössere Flächen derselben von dem Bündel zum Leuchten erregt werden.

Von der Hypothese ausgehend, dass die Kathodenstrahlen in fortgeschleuderten Theilchen bestehen, hat Hr. Poincaré[2]) die Erscheinung discutirt. Der Einfachheit wegen nimmt er an, dass eine der Kraftlinien senkrecht auf der Mitte der Platte steht. Diese macht er zur Z-Axe. Er zeigt, warum es für die Erscheinung gleichgültig ist, ob P ein Nord- oder Südpol ist. Er weist ferner nach, dass jeder Kathodenstrahl sich auf einem Kegel bewegt, dessen eine Tangente mit der Z-Axe zusammenfällt. Dabei schneidet er die Z-Axe ein oder mehrere Male. Dasselbe tritt an demselben Punkte p der Z-Axe natürlich für alle von einem Kreise, dessen Mittelpunkt auf der Z-Axe liegt, ausgehenden Strahlen ein und nahezu für alle von der Platte ausgehenden Strahlen. Auf der Z-Axe müssen eine Reihe heller Stellen entstehen.

1) K. Birkeland, Arch. de Gen. (4) **1.** p. 497. 1896.
2) H. Poincaré, Compt. rend. **123.** p. 530. 1896.

Ist μ die magnetische Masse des Magnetpoles, e die materielle Masse der fortgeschleuderten Theilchen, ε ihre Ladung, V ihre Geschwindigkeit, ϱ der Radius des Kreises, von dem die Strahlen ausgehen, ω der halbe Oeffnungswinkel des Kegels und c eine Constante, so ist

$$\sin\omega = c\,\frac{V}{\mu}\,\frac{\varepsilon}{e}\,\varrho\,.$$

Nehmen wir an, was ja nach den Versuchen von W. Kaufmann[1]) und J. J. Thomson[2]) höchstwahrscheinlich ist, dass ε/e eine Constante ist, und setzen wir $c(\varepsilon/e) = C$, so wird

$$\sin\omega = C\,\frac{V}{\mu}\,\varrho\,.$$

Die Schnittpunkte der Kathodenstrahlen mit der Axe bez. die Convergenzpunkte liegen in Abständen vom Pole $a_1\,a_2\ldots.$, wo a_1 dem Knoten entspricht, der am nächsten der Kathode liegt:

$$a_1 = \frac{\varrho}{\sin\varphi}, \quad a_2 = \frac{\varrho}{\sin 2\varphi} \ldots . \; a_n = \frac{\varrho}{\sin n\varphi}\,.$$

Dabei ist $\varphi = 2\pi\sin\omega$.

Ein Schneiden der Axe kann überhaupt nur eintreten, wenn $\varphi > \pi$, $\sin\omega > \frac{1}{2}$ und nur für Vielfache von φ, die kleiner als π sind.

Die Gleichungen sagen aus: Die unter verschiedenen Versuchsbedingungen einander entsprechenden Knoten liegen um so näher an dem Pole, je grösser φ bez. ω ist, d. h. je schwächer der Magnetpol ist, und je grösser die Geschwindigkeit ist, da diese aber mit dem Potential an der Kathode wächst, je höher dieses, oder je tiefer der Druck ist.

Man kann auch sagen:

Die Vereinigungspunkte der Strahlen rücken mit abnehmendem Drucke und mit abnehmender Stärke des Magnetfeldes nach dem Magnetpole hin.

Die Abstände der aufeinander folgenden Knoten sind:

$$a_1 - a_2 = C\left(\frac{1}{\sin\varphi} - \frac{1}{\sin 2\varphi}\right), \quad a_2 - a_3 = C\left(\frac{1}{\sin 2\varphi} - \frac{1}{\sin 2\varphi}\right).$$

Man sieht ohne weiteres, dass diese Differenzen immer

1) W. Kaufmann, Wied. Ann. **61.** p. 544; **62.** p. 596. 1897.
2) J. J. Thomson, Phil. Mag. **44.** p. 293. 1897.

kleiner werden, d. h. *die Knoten rücken nach dem Pole zu näher aneinander.*

Um diese Consequenzen aus der Poincaré'schen Theorie zu prüfen, wurde folgende Anordnung benutzt:

A (Fig. 2) ist ein cylindrisches Glasrohr (2,2 cm weit, 18 cm lang), das an den Enden umgebogen ist. Auf dasselbe sind zwei Zinkplatten Z_1 und Z_2 gekittet, p geht zur Pumpe. E ist ein Electromagnet. Der Abstand zwischen Pol und der inneren Fläche der unteren Platte ist 1,2 cm. γ ist ein Glimmerblatt. Ist Z_1 Kathode und A hinlänglich weit ausgepumpt, so geht von Z_1 ein relativ schmales Kathodenstrahlenbündel aus. Wird der Electromagnet erregt, so verwandelt sich der Kathodenstrahlenvollcylinder in einen *Hohlcylinder*, die Kathodenstrahlen setzen sich auf der Platte an einen Kreisring an, dessen Entstehung später eingehender behandelt werden soll. In A verläuft ein schmales Lichtstrahlenbündel, das eine ganze Reihe von helleren Stellen, *Knoten*, zeigt (vgl. Fig. 2). Die Erscheinung erinnert an die einer schwingenden Saite bei stehenden Schwingungen. Dieses innere helle Strahlenbündel ist von einer kegelförmigen Lichthülle umgeben.

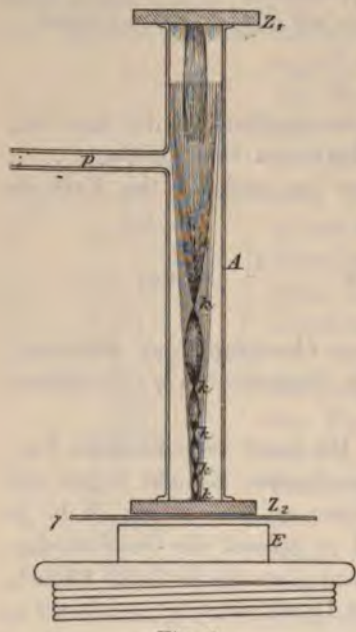


Fig. 2.

Man sieht deutlich, wie die Kathodenstrahlen sich in die Knoten hineinwinden und zwar je nach dem Vorzeichen des Magnetpoles im einen oder anderen Sinne. Dieser Unterschied in der Bewegungsrichtung tritt besonders hervor, wenn man den Magneten excentrisch stellt und dadurch die Kathodenstrahlen längs der Wand des Rohres hinlaufen lässt.

Die abnehmenden Knotenabstände nach dem Magnetpol zu sind unmittelbar zu sehen; der von der Theorie vorausgesagte

Einfluss einer Aenderung des Magnetfeldes und des Druckes ist leicht zu prüfen.

Einige Zahlenangaben mögen das obige erläutern: Durch die Windungen des Electromagneten werden Ströme von 8 und 14 Amp. geschickt. Die Drucke p wurden mit einem MacLeod'schen Manometer, die Entladungspotentiale π durch eine nebengeschaltete Funkenstrecke bestimmt.

Es ergab sich:

$p = 0{,}03$ mm Hg	$i = 8$ Amp.	$a =$ —	1,8	4,5	7	cm
$\pi = 1800$ Volt	$= 14$ „	$= 1$	2,9	5,5	9	„
$p = 0{,}0182$ mm Hg	$i = 8$ „	$a =$ —	0,3	2	5,5	„
$\pi = 4000$ Volt	$= 14$ „	$= 0{,}5$	1,5	3,5	7,5	„

Die Zahlen bestätigen durchweg die oben aufgestellten Sätze.

Entsprechende Knoten erhält man, wenn man (Fig. 3) ein cylindrisches Rohr G (bei uns 45 cm lang und 1,8 cm weit) mit zwei kreisförmigen Electroden e_1 oder e_2 in eine Magnetisirungsspirale F (sie hatte bei uns 50 Windungen auf das Centimeter) bringt. Die von e_1 ausgehenden Kathodenstrahlen bewegen sich in einem divergirenden Kraftlinienfelde. Bei hinlänglicher Verdünnung sieht man zwischen der Endfläche des Solenoid und e_1 einen deutlichen Knoten, dann nach F zu einen solchen und endlich in dem Solenoid, soweit man hineinsehen kann, eine ganze Reihe.

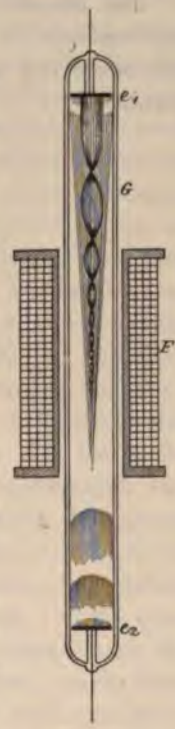


Fig. 3.

Sehr schön lässt sich die oben erwähnte Erscheinung der Wickelung der Kathodenstrahlen beobachten.

Verschiebt man das Solenoid, so thun dies auch die Knoten um eine entsprechende Strecke, rückt es sehr nahe an die Kathode, so werden die Knoten verwaschener.

Bei Aenderungen der Stromstärke, also des Magnetfeldes und des Druckes, ändern sich die Knotenabstände, wie bei Anwendung eines Magneten.

War z. B. der Abstand zwischen dem Ende des Solenoides und der Kathode 7 cm und rechnet man die Lage der Knoten

von diesem Ende, so war für $p = 0{,}026$ mm Hg, $i = 23$ Amp., $a = 1{,}5$ cm, $i = 13$ Amp., $a = 0$, $i = 9$ Amp., a negativ, d. h. der Knoten liegt im Solenoid.

Für $p = 0{,}052$ mm Hg, $i = 22$ Amp., $a = 2{,}5$ cm, $i = 13{,}5$ Amp., $a = 0{,}5$ cm, $i = 9{,}5$ Amp., $a = -0{,}2$ cm.

Untersucht wurde noch, ob die Erscheinungen sich an den Kathodenstrahlen oder den Glimmlichtstrahlen abspielen. Dazu wurde die senkrecht zur Rohraxe stehende Kathode e_1 durch eine gegen dieselbe um 45° geneigte ersetzt, die Kathodenstrahlen trafen überwiegend auf die Wand, das Glimmlicht war deutlich im Rohr ausgebildet. Die *charakteristischen* Erscheinungen waren nicht zu sehen.

Die obigen Versuche zeigen, dass *die in einem Kathodenstrahlenbündel im divergirenden Magnetfelde auftretenden Knoten vollkommen den aus der Theorie folgenden Erscheinungen entsprechen.*

(Eingegangen 3. Februar 1898.)

11. *Ueber Widerstandsverminderung durch electrische und durch akustische Schwingungen; von F. Auerbach.*

(Erste Mittheilung.)

Unter den Mitteln, deren man sich bedient, um elektrische Schwingungen auch dann noch nachzuweisen und sogar praktisch zu verwerthen, wenn sie nur noch von geringer Intensität sind, also insbesondere in einiger Entfernung vom Orte ihrer Entstehung, ist wohl das interessanteste der auch bei der sogenannten „Telegraphie ohne Drähte" benutzte „Cohärer", d. h. eine mit Metallpulver oder einer ähnlichen Anordnung von Metalltheilen lose angefüllte Röhre, deren an sich sehr grosser Widerstand nach den Beobachtungen von Branly[1]) u. a. auf einen kleinen Bruchtheil herabsinkt, sobald electrische Wellen auf sie fallen, und diesen kleinen Werth beibehält, auch wenn die electrischen Wellen aufgehört haben. Das Interesse, welches diese Erscheinung darbietet, hat jedoch bisher weniger in systematischen experimentellen Untersuchungen als in Vermuthungen über ihr Zustandekommen Ausdruck erhalten, und zwar in ausserordentlich verschiedenartigen Vermuthungen. Nach der einen Auffassung wäre die Erscheinung eine specifisch electrische, indem durch die electrischen Schwingungen auch das Medium, in welchem sich die Metalltheile befinden, leitend würde, nach einer anderen wäre sie magnetischen Charakters, indem durch die Schwingungen die Theilchen „gerichtet" würden, nach einer dritten und vierten sollen sich durch, wenn auch nur minimale, Zerstäubungen oder Schmelzungen von Metalltheilchen leitende Brücken bilden; eine fünfte Vermuthung endlich, die

1) Branly, Compt. rend. 111. p. 785. 1890.

ich mir selbst gebildet hatte und die gewiss auch von anderen getheilt wird (obgleich ich in der Literatur nichts darüber finden konnte), geht von der sogenannten electrischen Ausdehnung aus, welche die Körper nachgewiesenermaassen im electrischen Felde erfahren und welche in einem Felde electrischer Schwingungen unter Umständen zu periodischen Ausdehnungen und Zusammenziehungen, also zu Pulsationen führen kann; der electrischen, magnetischen und thermischen Theorie kann man diese letzte gewissermaassen als mechanische gegenüberstellen. Der Anforderung, dass nach Aufhören der Ursachen doch die Wirkung bestehen bleibt, lassen sich diese Theorien mit verschiedener Leichtigkeit anpassen, am leichtesten die Hypothese der Schmelzbrücken, während man bei den anderen, seien es Coercitivkräfte (electrische oder magnetische, oder mechanische, d. h. Plasticität), seien es Adhäsionskräfte, heranziehen muss.

Um Anhaltspunkte zur Entscheidung zwischen diesen Theorien zu gewinnen, nebenbei auch, um die Erscheinung selbst nach verschiedenen Richtungen hin zu studiren, habe ich systematische Versuche angestellt, die zu einer Reihe interessanter Thatsachen und Gesetze schon geführt haben und noch fortgesetzt werden sollen. Die vorliegende erste Mittheilung hat jedoch den Zweck, ein Ergebniss herauszuheben, welches in besonderem Maasse geeignet erscheint, die theoretische Seite der Frage zu klären und welches auch an sich merkwürdig genug ist.

Die mechanische Auffassung der Erscheinung brachte mich auf einen von diesem Standpunkt aus sehr nahe, vom Standpunkte der übrigen Theorien freilich sehr fern liegenden Gedanken, nämlich zu sehen, ob nicht vielleicht dieselben oder ganz ähnliche Wirkungen, wie sie die electrischen Schwingungen ausüben, auch von akustischen Schwingungen zu erhalten sind, ob nicht also der Widerstand des Cohärers auch dann erheblich (denn die Quantität der Erscheinung ist in diesem Falle für ihre Qualität wesentlich) herabgemindert wird, wenn man ihm Schallschwingungen zuführt. Auf diese Frage gab gleich die erste Anordnung, welche auf gutes Glück getroffen wurde, eine bejahende Antwort, und es hat sich dann im weiteren Verlaufe gezeigt, dass beide Wirkungen,

die electrische und die akustische, fast völlig parallel verlaufen.

Schon wiederholt hat man bei Widerstands-, mikrophonischen und ähnlichen Untersuchungen Stimmgabeln benutzt zu dem Zwecke [1]), gewisse leidige Schwankungen, eine gewisse Instabilität der Anfangswerthe wegzuschaffen; und erst neuerdings hat sich Hr. F. Meyer in Stockholm bei einer gleich noch zu erwähnenden Untersuchung über Abhängigkeit des Contactwiderstandes vom Druck, mit der er auf meine Veranlassung beschäftigt ist, dieses Kunstgriffes mit gutem Erfolg bedient. Es ist aber dabei, jedenfalls weil die Aufmerksamkeit darauf nicht gerichtet wurde, niemals aufgefallen, dass unter normalen Verhältnissen jene Regulirung des Widerstandes stets im Sinne einer Verringerung desselben erfolgt, und ich führe jene Manipulation hier nur an, weil sie es mir nahe gelegt hat, zunächst gerade Stimmgabeln dem Versuche zu unterwerfen.

Eine Anzahl von Versuchsreihen wurde mit Metallpulvern oder auch mit gröberen Aggregaten, z. B. einer Röhre mit eisernen Schräubchen, angestellt; die meisten aber und die, welche die Fundamentalbeziehung am regelmässigsten und einfachsten aufweisen, mit einem viel einfacheren System, das gewissermaassen das Element eines pulverförmigen Systems darstellt: mit zwei Kugeln (oder Kugeltheilen), welche sich mehr oder weniger lose berühren, und an welche die Stromfortleitungen angelöthet oder angeschraubt sind. Dass sich dieses System im Princip genau ebenso wie ein Pulver verhält, geht aus den bisherigen Ergebnissen des Hrn. F. Meyer hervor, welche zeigen, dass sich zwei Kugeln hinsichtlich ihres Widerstandes bei verschiedenen Drucken qualitativ genau so verhalten, wie nach meinen vor zehn Jahren angestellten Versuchen Metallpulver. [2])

In allen Fällen nun, ob ein Pulver oder ein Aggregat von in eine Röhre gefüllten Schräubchen oder ob zwei Kugeln

---

1) Von den periodischen Widerstandsänderungen *während* der akustischen Erregung, wie sie beim Mikrophon auftreten, ist natürlich hier gar nicht die Rede, sondern lediglich von bleibenden Veränderungen.

2) F. Auerbach, Wied. Ann. 28. p. 604. 1886.

benutzt wurden, und in letzterem Falle wiederum, gleichviel wie gross diese Kugeln waren und aus welchem Material (Zink, Aluminium, Messing, Stahl) sie bestanden, zeigte sich eine kolossale Verminderung des Widerstandes, sobald eine Stimmgabel angeschlagen und mittels der Resonanz des Beobachtungstisches der Contactstelle zugeführt wurde (bei der Zuführung durch die Luft trat nicht immer eine, und auch dann nur eine sehr schwache Wirkung auf). Dieser kleine Widerstandswerth blieb solange erhalten, bis er durch dasselbe Mittel, wie man es bei dem electrischen Phänomen benutzt, nämlich durch Klopfen, wieder auf einen hohen Werth gebracht wurde; es genügt übrigens jede, auch recht schwache Erschütterung des Experimentirtisches. Dass die Versuche quantitativ nicht sehr regelmässig verlaufen und sich bei nicht genügender Beobachtung aller Vorsichtsmaassregeln sogar eine Widerstandszunahme infolge der Schallwirkung ergeben kann, ist erklärlich, da das Aufsetzen der Stimmgabel leicht eine Erschütterung herbeiführen kann, und die Wirkung einer unregelmässigen Erschütterung der Wirkung einer regelmässigen Schwingungsbewegung gerade entgegengesetzt ist.

Zum Nachweise der aufgestellten Behauptung und zur Veranschaulichung des Verlaufes der Erscheinung mögen hier einige Zahlenangaben Platz finden, die jedoch nur als vorläufige gelten dürfen und schon deswegen nur ungefähre Bedeutung haben, weil die Gleichheit der erregenden Tonstärke nur schätzungsweise erzielt wurde und deshalb natürlich nur unvollkommen gelang, von anderen vorläufig beiseite gelassenen Factoren ganz abgesehen. Zum Vergleich sind akustische und electrische Versuchsreihen neben einander gestellt; für letztere diente ein Inductorium und ein Righi'scher Funkengeber (mit zwei seitlichen und einer mittleren Hauptfunkenstrecke). Der Abstand der Contactstelle von der Funkenstrecke betrug etwa 20 cm. Von dem Widerstande ist der der Zuleitungen schon abgezogen, die Zahlen stellen also den reinen Widerstand der Contactstelle dar; w_0 ist der ursprüngliche, w der schliessliche Widerstand, p der letztere in Procenten des ersteren.

1. Zinkkugeln (weich, 5 cm).

Widerstände in $^1/_{1000}$ Siemenseinheiten.

a) Akust sche Erregung.			b) Electrische Erregung.		
w_0	w	p	w_0	w	p
798	68	8	1626	50	3
449	42	9	527	44	8
406	39	10	387	34	9
231	37	16	231	26	11
155	29	19	173	17	10
83	15	18	95	20	21
38,5	5,7	15	52	12	23
16,9	6,6	39	38	11	28
7,8	4,6	59	9,3	7,5	81
2,4	2,0	82	6,9	6,6	96

2. Kleine Stahlkugeln (hart, 0,8 cm).

Widerstände in $^1/_{1000}$ Siemenseinheiten.

a) Akustische Erregung.[1]			b) Electrische Erregung.		
w_0	w	p	w_0	w	p
1887	15,0	0,8	2040	45	2,2
821	17,9	2,2	354	38	11
383	27,0	7	216	38	18
66	14,1	21	111	35	31
			66	32	49
			37	26	70

3. Grosse Stahllinsen (hart, 6 cm).

Widerstände in $^1/_{1000}$ Siemenseinheiten.

a) Akustische Erregung.			b) Electrische Erregung.		
w_0	w	p	w_0	w	p
1574	161	10	545	22	4
552	45	8	89	19	21
161	14	9			
78	12	15			

1) Da bei den kleinen Stahlkugeln die Wirkung bei Aufsetzen der Gabel auf den Tisch schwach war, wurde sie auf den die Kugel tragenden Bleifuss aufgesetzt, wodurch die Wirkung sehr verstärkt, freilich auch (wegen der unvermeidlichen Erschütterung) unregelmässig wurde.

4. Glasrohr mit kleinen Stahlschrauben nur lose gefüllt. Widerstände in Siemenseinheiten.

a) Akustische Erregung. b) Electrische Erregung.

w_0	w	p	w_0	w	p
2947	165	6	16650	0,52	0,003
1419	107	8	5520	0,45	0,008
119	50	42	261	0,27	0,1
54	34	63	117	0,30	0,25
34	20	59	41	0,30	0,7
12,5	11,4	91	12,5	0,34	2,7
1,36	1,26	93	3,6	0,32	8,8
			1,14	0,34	30

Die erste dieser Tabellen, bis zu einem gewissen Grade auch die übrigen, führen zu folgenden Schlüssen:

1. Durch akustische wie durch electrische Schwingungen wird der Contactwiderstand wesentlich, unter Umständen bis auf einen kleinen Bruchtheil seines Werthes dauernd herabgedrückt.

2. Die Verminderung des Contactwiderstandes zweier Kugeln durch kräftig angeschlagene Stimmgabeln (Zuführung durch den Experimentirtisch) ist etwa von derselben Grössenordnung, wie die durch 20 cm entfernt entstehende, durch sechs Accumulatoren, Funkeninductorium von 15 cm Maximalfunkenlänge und Righi'schen Funkengeber mit Funken in Vaselineöl erzeugten electrische Schwingungen.

3. Je kleiner der ursprüngliche, desto kleiner ist der schliessliche Widerstand, mit der Maassgabe jedoch, dass sich letzterer unter Umständen (Tab. 4b) der Constanz nähert.

4. Je kleiner der ursprüngliche, desto grösser ist der in Procenten desselben ausgedrückte endgültige Widerstand, mit anderen Worten: Je grösser der Anfangswiderstand, in desto grösserem Maasse wird der Widerstand herabgemindert.

5. Die obigen Zahlen sind dadurch gewonnen, dass die Stimmgabel so oft angeschlagen, bez. so viele Funken erzeugt wurden, bis der Widerstand nicht mehr abnahm (oder, besonders bei den Schallversuchen, durch die Erschütterungen sogar wieder wuchs). Es ist aber zu betonen, dass der bei weitem grösste Theil der Wirkung auf den ersten Ton bez. den ersten Funken entfällt (bis zu 99 Proc. der Gesammtwirkung), und dass dieser Antheil ebenfalls bestimmten Gesetzen unterliegt.

Dass die Wirkungsweise der Schallschwingungen mechanischer Natur ist, erscheint kaum zweifelhaft; man wird sich also vorstellen müssen, dass die Contactkörper zu Pulsationen angeregt werden, und dass aus einem bestimmten Grunde diese Pulsationen nicht wieder zum ursprünglichen Gleichgewichtszustande zurückführen, sondern zu einem solchen, bei welchem der Contact inniger ist. Als Ursache bietet sich ganz ungezwungen die Adhäsion dar; ihre Mitwirkung selbst bei sehr schwachen Drucken und Druckänderungen zu constatiren hatte ich bei meinen Härtemessungen vielfach Gelegenheit.

Aus dieser Auffassung der akustischen Wirkung folgt nun — freilich nicht mit Gewissheit, aber mit einiger Wahrscheinlichkeit — dass auch die Wirkung der electrischen Schwingungen mechanischer oder mindestens, falls hier noch specifische Factoren mitspielen sollten, theilweise mechanischer Natur ist. Indessen erscheint es angezeigt, auf diese Fragen erst nach eingehender Erledigung des experimentellen Theils zurück zu kommen.

Zusatz: Inzwischen hat sich gezeigt, dass auch Erregungen von ganz langer Periode, z. B. Klopfen auf den Tisch, wenn nur die Perioden ganz regelmässig verlaufen, denselben Effect hervorrufen. Ferner kann man statt der Stimmgabeln auch Orgelpfeifen anwenden und diese sogar durch die Luft einwirken lassen.

Jena, 6. December 1897.

(Eingegangen 7. Dec. 1897.)

12. *Ueber die Oberflächenspannung des reinen Goldes; von G. Quincke.*

Im Decemberheft dieser Annalen findet Hr. Heydweiller[1]) die specifische Cohäsion des Goldes zu 6,90 mm² und hält meine Messungen der specifischen Cohäsion des Goldes, Silbers und Platins, die ich[2]) gleich der specifischen Cohäsion des Wassers, rund zu $2 \times 8{,}5$ mm² angegeben habe, für viel zu gross. Nach dem von mir angegebenen specifischen Gewichte des Goldes, 18 bei 0°, scheine das von mir benutzte Gold nicht rein gewesen zu sein.

Hr. Heydweiller hat dabei übersehen, dass nach seiner eigenen Angabe das von ihm untersuchte Metall 99,5 Proc. reines Gold enthielt, während sich meine Messungen von 1869 auf das reinste Gold beziehen, das damals herzustellen war, das Normalgold der preussischen Münze in Berlin. Ich habe die Höhe flacher Tropfen von reinem Gold, Silber und Platin mit der Höhe flacher Luftblasen in Wasser von gleichem Durchmesser verglichen, und nahezu gleiche Höhe und gleiche Gestalt gefunden. Meine späteren Messungen im Verlauf der letzten 28 Jahre an grösseren und kleineren Tropfen von chemisch reinem Gold, Silber und Platin aus den chemischen Fabriken der Herren Rössler in Frankfurt a. M., Heraeus in Hanau und aus anderen Bezugsquellen haben dies Resultat wiederholt bestätigt, und habe ich daher die specifische Cohäsion für erstarrendes Wasser, Gold, Silber und Platin gleich gross angegeben.

Dies Resultat ist unabhängig von Durchmesser und Grösse der flachen Tropfen, oder den Correctionsrechnungen, mit denen man die specifische Cohäsion aus der Höhe flacher Luftblasen berechnet, und unabhängig vom specifischen Gewichte der geschmolzenen Metalle, das bis jetzt noch nicht genau bekannt ist. Ich kann daher nicht zugeben, dass meine Behauptung,

1) Heydweiller, Wied. Ann. **62.** p. 698 u. 700. 1897.

2) G. Quincke, Pogg. Ann. **138.** p. 145. 1869; Wied. Ann. **61.** p. 280. 1897.

erstarrendes Gold, Silber und Platin haben dieselbe specifische Cohäsion wie Wasser, wegen mangelhafter Correctionsrechnung oder Verunreinigung der Metalle fehlerhaft sei.

Dass Hr. Heydweiller an dem von ihm untersuchten Golde mit $^1/_2$ Proc. Verunreinigungen eine viel kleinere specifische Cohäsion gefunden hat, wie ich bei reinem Golde, kann nicht überraschen, da ich schon vor 27 Jahren gezeigt habe, wie noch viel kleinere Mengen fremder Substanz die Tropfenhöhe und die specifische Cohäsion der edlen Metalle erheblich verkleinern.

Heidelberg, 13. December 1897.

(Eingegangen 29. December 1897.)

13. *Zur Sichtbarkeit der Röntgenstrahlen;* *von E. Dorn.*

1. Von einigen Physiologen sind die von Hrn. Brandes und mir angestellten Versuche über die Sichtbarkeit der Röntgenstrahlen[1]) in Zweifel gezogen worden[2]), indem zugleich die Vermuthung ausgesprochen wurde, dass wir uns durch *subjective Lichterscheinungen* (insbesondere durch das bei Accommodationsanstrengung auftretende „Accommodationsphosphen") und *electrische Einwirkungen* hätten täuschen lassen.

Diese Einwendungen erledigen sich für jeden unbefangenen Leser unserer ausführlicheren Mittheilung in diesen Annalen von selbst; ich will daher auf die an anderer Stelle[3]) von mir gegebene Widerlegung hier nicht zurückkommen, sondern nur einige Versuche mittheilen, welche auch unabhängig von der besonderen Veranlassung vielleicht einiges Interesse darbieten.

2. Die Frage, ob eine Accommodationsanstrengung und eine durch diese ausgelöste subjective Lichtempfindung bei der Reizung des Auges durch Röntgenstrahlen mitspielt, liess sich durch Versuche bei *gelähmtem Accommodationsapparat* unmittelbar entscheiden. Hr. Dr. med. Schlodtmann hatte die grosse Liebenswürdigkeit, zweimal *eines* seiner Augen mit Homatropin zu behandeln und sich mir für Beobachtungen zur Verfügung zu stellen. Am 25. Mai Abends wurde bei Annäherung des lichtdicht verhüllten Kopfes an die Röntgenröhre die Lichterscheinung auf dem gelähmten Auge nur wenig schwächer wahrgenommen als auf dem normalen. Am Mittag des 30. Mai schien der Unterschied zunächst bedeutender zu sein, doch schwand derselbe bei längerem — etwa halbstündigem — Aufenthalt in der Dunkelheit immer mehr. Es war also augenscheinlich das gelähmte Auge wegen der Erweiterung der Pupille bei dem Gang über die Strasse durch die helle Mittagbeleuch-

1) G. Brandes, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin 7. Mai 1896; G. Brandes u. E. Dorn, Wied. Ann. **60**. p. 478. 1897.

2) Verhandl. d. Physiolog. Gesellsch. zu Berlin, 7. Mai 1897.

3) l. c. 9. Juli 1897.

tung geblendet worden; der Lichtreiz durch die Röntgenstrahlen erfolgt unabhängig von der Accommodationsanstrengung.

3. Ueber die Möglichkeit, durch *electrische Vorgänge* in der Nähe des Kopfes eine Reizung der Sehnerven herbeizuführen, habe ich unter Mitwirkung von Hrn. Dittenberger eine Reihe von Versuchen gemacht. Ein Pappcylinder wurde über den Kopf gestülpt, durch ein Sammettuch ein lichtdichter Abschluss bewirkt, und zunächst festgestellt, dass der Beobachter die Röntgenstrahlen deutlich sah. Eine Aluminiumscheibe, 1,03 mm dick, 60 cm lang, 45 cm breit, schwächte beim Zwischenhalten die Erscheinung etwas, brachte sie aber nicht zum Verschwinden. Nunmehr liess ich[1]) an dem vorher von der Röntgenröhre eingenommenen Orte etwa 10 cm vom Auge 10 cm lange Funken desselben Inductoriums, welches die Röhre gespeist hatte, überschlagen, es *zeigte sich jedoch nicht die geringste Lichtempfindung.* Ebensowenig war dies der Fall bei Benutzung einer Einrichtung für Teslaströme nach Himstedt, obwohl ich mit Funkenlängen von 4, 6, 10, 16 cm bei horizontaler und verticaler Stellung der Funkenstrecke beobachtete.

Entsprechende Versuche wurden bei einer anderen Anordnung der Verhüllung (schwarzes Papier über den Augen und Sammettuch über dem Kopf) gemacht mit dem gleichen negativen Erfolg, trotzdem dass hier die Länge der Teslafunken bis zu 21 cm gesteigert und der Beobachter mit der Augengegend geradezu in den „Lichtballen" der Entladung eingetaucht wurde.

Die schlagendste Widerlegung der Deutung der durch Röntgenröhren erzeugten Lichtreize als Täuschung durch electrische Einflüsse bietet aber folgender Versuch. Die Röntgenröhre wurde *umgekehrt*, d. h. mit der *Rückseite der Antikathode* dem Auge zugewandt. Es konnte mit dem für Dunkelheit adaptirten Auge nicht die geringste Wirkung bemerkt werden, obwohl bei *richtiger* Stellung der Röhre vor- und nachher die Lichterscheinung deutlich gesehen wurde. Die umgekehrte Röhre erregte auch auf einem Baryumplatincyanürschirm nur sehr schwache Fluorescenz.

---

1) Die Aluminiumscheibe war entfernt.

4. Hr. Röntgen selbst hat inzwischen die Sichtbarkeit der von ihm entdeckten Strahlen bestätigt und eine hübsche Abänderung des Grundversuches angegeben.[1]) Hält man vor das Auge eine absorbirende Metallplatte mit einem schmalen Spalt, so erblickt man je nach der relativen Lage von Antikathode, Spalt und Auge eine *gerade* oder *gekrümmte* helle Linie.

Bevor ich hiervon Kenntniss erhielt, machte ich eine ähnliche Beobachtung, indem ich den „Röntgenschatten" eines 5 mm dicken geraden Messingstabes auf der Netzhaut unter Umständen *gekrümmt* sah.

Der Erfolg beider Versuche ist leicht erklärlich; mir war mein Versuch deswegen werthvoll, weil ich durch die *Beobachtung* ohne vorherige Ueberlegung die Krümmung wahrnahm, und das *nicht erwartete* Ergebniss eine willkommene Bestätigung dafür bot, dass nicht eine Täuschung durch subjective Lichterscheinungen vorlag.

Halle a. S., December 1897.

---

1) Röntgen, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin, 13. Mai 1897.

(Eingegangen 28. December 1897.)

14. *Reclamation; von Albert Hess.*

Die auf p. 300, Bd. 62 der Annalen veröffentlichte Arbeit von Hrn. B. Walter weist auf ein im Bd. 60, p. 552, beschriebenes Verfahren zum Studium variabler Ströme hin. Dieses Verfahren beruht auf der Eigenschaft der Kathodenstrahlen, durch magnetische Kräfte abgelenkt zu werden. Der Gedanke, diese Eigenschaft zur Bestimmung von Stromcurven zu benutzen, wird Hrn. Prof. Braun zugeschrieben. Ich gestatte mir darauf aufmerksam zu machen, dass diese Anwendungsart von Lenard's Kathodenröhre bereits vor drei Jahren von mir beschrieben und von Hrn. Prof. Cornu der Pariser Akademie vorgeführt wurde. [1])

1) A. Hess, Compt. rend. **119**. p. 57. 1894; La Lumière Electrique, 14. Juli 1894. p. 91; The Electrician, 13. Juli 1894 Beibl. **18**. p. 965. und andere Zeitschriften.

(Eingegangen 17. December 1897.)

15. *Bemerkung zu der Methode, Marken und Theilstriche auf Glas hell auf dunklem Grunde sichtbar zu machen*[1]*; von F. F. Martens.*

Die im Titel genannte Methode hat Hr. V. Wellmann[2] schon 1891 beschrieben in seiner Abhandlung „Ueber eine neue Form des Ring- und Rautenmikrometers", auf welche ich in dankenswerther Weise von der Firma Carl Bamberg, Hrn. Czapski und Hrn. Brendel aufmerksam gemacht worden bin.

1) F. F. Martens, Wied. Ann. **62**. p. 206—208. 1897.
2) V. Wellmann, Astronom. Nachr. **127**. 3040. p. 266—270. 1891.

(Eingegangen 17. December 1897.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

1898. ANNALEN № 4.
DER
PHYSIK UND CHEMIE.
NEUE FOLGE. BAND 64.

1. *Ueber die Wärmeemission des Steinsalzes; von Max Abramczyk.*

Einleitung.

Das Steinsalz galt lange Jahre hindurch als ein Körper, der alle Arten von Wärme gleich gut hindurchlässt. Auch die Wärme, welche vom Steinsalz selbst ausgestrahlt wird, soll nach den Behauptungen von Melloni und Knoblauch[1]) ebenso ungehindert durch dasselbe hindurchgehen wie diejenige des berussten Kupfers.

Hiergegen erhob Magnus[2]) den Einwand, dass wenn das Steinsalz für alle Wärmearten völlig diatherman sei, d. h. nichts absorbirt, es auch eine Emission haben müsse, die entweder gleich Null oder sicher sehr klein sei. Durch eine Reihe einwandsfreier Versuche hat er darauf nachgewiesen, dass die Wärme, welche glatte klare Steinsalzplatten bei 150° C. aussenden, vom Steinsalz in hohem Maasse absorbirt wird.[3]) Dieser Widerspruch mit den Behauptungen der beiden obigen Forscher findet, wie Magnus gezeigt hat, darin seine Erklärung, dass beide bei ihren Versuchen niemals die Steinsalzwärme allein erhalten haben. Melloni verfuhr bei seiner Untersuchung der Diathermansie des Steinsalzes derart, dass er die strahlenden Platten auf die eine Fläche eines Würfels brachte, welcher durch Wasserdämpfe auf 100° C. erhitzt wurde, und beobachtete infolgedessen nicht nur die Steinsalzwärme, sondern auch die des Würfels. Es ist deshalb erklärlich, dass er das Steinsalz gleich gut durchlässig für sämmtliche Wärmearten fand.

1) Melloni u. Knoblauch, Pogg. Ann. **139.** p. 150. 1870.
2) Magnus, Pogg. Ann. **139.** p. 432. 1870.
3) l. c. p. 445 ff.

Bei den Versuchen von Knoblauch war ein ähnlicher Fehler vorhanden. Seine strahlenden Steinsalzplatten wurden in einer nicht leuchtenden Weingeistflamme erhitzt. Er gab zwar an, dass seine Heizvorrichtung nicht zur Thermosäule strahlen konnte, doch scheint er sich später vom Gegentheil überzeugt zu haben, weil er die Einwände, welche Magnus gegen seine Versuchsanordnung erhob, unbeantwortet liess.

Magnus erwärmte seine Steinsalzplatten, welche an dünnen Platindrähten aufgehängt waren, in einem Strome heisser Luft und vermied bei seiner Anordnung sorgfältig alle Körper, welche irgendwie zur Thermosäule strahlen konnten. Er führte auch den Nachweis, dass warme Luft, selbst wenn sie mit Wasserdampf gesättigt ist, nicht merklich strahlt, eine Angabe, welche ich nur bestätigen kann. Wie sich erwarten liess, war die Emission des Steinsalzes, seiner geringen Absorption entsprechend, sehr klein; sie betrug nur 12 Proc. von der des berussten Kupfers.

Um festzustellen, wie sich das Steinsalz gegen die eigene Steinsalzwärme verhält, brachte Magnus Platten von verschiedener Dicke in den Weg der Strahlen. Er beobachtete, wie schon erwähnt, dass die Steinsalzwärme in hohem Grade vom Steinsalz absorbirt wird, und zwar um so stärker, je grösser die Dicke der absorbirenden Schicht ist. Allein dies hatte seine Grenze, denn bei einer Dicke der absorbirenden Platte von 20 mm blieb die Durchlässigkeit constant, auch wenn die Dicke vervierfacht wurde. Magnus schliesst daraus, dass das Steinsalz mindestens zwei Arten von Wärme aussenden müsse, eine nämlich, die in hohem Maasse absorbirt wird, und die er die „eigentliche Steinsalzwärme" nennt. Die andere dagegen wird vom Steinsalz nicht oder nur sehr wenig absorbirt weil sie durch eine 80 mm dicke Platte in gleichem Grade wie durch eine solche von 20 mm Dicke geht. Bei diesen Versuchen betrug die Dicke des strahlenden Steinsalzes 2,5 mm. Als dickere Platten zur Emission gebracht wurden, strahlten dieselben nicht nur mehr Wärme aus als dünnere, sondern diese Wärme wurde auch in grösserem Verhältniss vom Steinsalz hindurchgelassen. Magnus erklärt dies in der Weise, dass durch die grössere Dicke die „eigentliche Steinsalzwärme" nicht vermehrt würde, dagegen aber derjenige Theil, welcher

vom Steinsalz gut hindurchgelassen wird. Die vom Steinsalz auch in grösserer Dicke nicht merklich absorbirte Wärmeart beträgt nach Magnus 20 Proc. der gesammten Strahlung. Trotzdem hält Magnus die Wärme des Steinsalzes für monothermisch, gerade wie sein „Dampf" monochromatisch ist.

Alle seine Versuche beziehen sich auf Steinsalz von 150° C., auch giebt er an, dass die Qualität der Wärme sich nicht änderte, wenn er mit der Temperatur auf 110° C. herunterging. Die Werthe der Durchlässigkeit blieben dieselben.

Baur[1]) schliesst aus Versuchen, dass der Absorptionscoefficient[2]), wenn die Temperaturdifferenz zwischen emittirender und absorbirender Platte von 270° C. auf 75° C. heruntergeht, wächst und wahrscheinlich einen sehr hohen Werth erreicht, wenn die Temperaturdifferenz gleich Null geworden ist. Er ist der Ansicht, dass die von Magnus als „zweite Wärmeart" angegebene Strahlung nicht von Verunreinigungen im Steinsalz herrührt.

Bei Baur's Versuchen, zu welchen ein verhältnissmässig unempfindliches Bolometer — Galvanometer benutzt wurde, liegt der Verdacht vor, dass seine Beobachtungen nicht einwandsfrei sind, weil die von ihm angegebenen Zahlen zu gross sind.

Der Zweck der folgenden Arbeit war, die demnach noch nicht erledigten Fragen zu prüfen, nämlich:

1. Ist anzunehmen, dass die Steinsalzwärme monochromatisch ist?

2. Falls sie sich nicht als solche erweist, wie weit können Verunreinigungen des Steinsalzes dieses Verhalten erklären?

3. Convergirt der Absorptionscoefficient für abnehmende Temperaturdifferenz gegen einen ausserordentlich hohen Werth?

Beschreibung der Apparate und Versuchsanordnung.

Das Galvanometer.

Als Galvanometer diente ein solches von du Bois und Rubens, dessen vier Spulen auf 80 Ohm Widerstand geschaltet waren. Es wurde das kleinste Magnetsystem benutzt, bei welchem aber der Spiegel durch einen grösseren von 10 mm

1) Baur, Wied. Ann. **19.** p. 20. 1883.

2) Der Absorptionscoefficient ist ohne Berücksichtigung der Reflexion berechnet.

Durchmesser ersetzt war. Da das System hierdurch schwerer war als im normalen Zustande, so war es nicht möglich, auf mehr als 7 sec Schwingungsdauer zu astasiren. Um trotzdem eine möglichst grosse Empfindlichkeit zu erhalten, wurde die Scala 5 m vom Instrument entfernt aufgestellt und ihr Spiegelbild mit einem stark vergrössernden Fernrohr beobachtet. 1 Scth. entsprach im Maximum einem Strom von $1{,}2 \cdot 10^{-10}$ Amp. Die meisten Beobachtungen wurden bei einer Empfindlichkeit von $2{,}6 \cdot 10^{-10}$ angestellt, andere bei noch geringerer Empfindlichkeit.

Das Bolometer.

Das Bolometer wurde mit Rücksicht auf spätere Untersuchungen möglichst klein construirt. Es war im wesentlichen nach dem Verfahren von Lummer-Kurlbaum hergestellt und unterschied sich von diesem nur durch die Art der Befestigung der Gitter an den Rähmchen. Die Art des Ankittens der Gitter an den Rahmen, wie dies bei Lummer-Kurlbaum geschieht, entsprach nicht den Anforderungen, welche ich an meine Bolometer stellte, da dieselben später auf ca. 200° C. erhitzt werden sollten.

Die Bolometer sind folgendermaassen beschaffen. Aus Platinsilberblech wurde ein Gitter von 10 Streifen geschnitten, welche 0,5 mm breit und, abgesehen von den Knotenpunkten, 10 mm lang waren. Die Streifen hatten einen Abstand von 0,5 mm, sodass die gesammte absorbirende Oberfläche nicht ganz einen Quadratcentimeter betrug. Diese Gitter wurden auf einen Rahmen von Serpentin[1]) aufgesetzt, mit Kolophoniumlösung provisorisch an diesen befestigt und gerade gerichtet. Sodann wurden die Knotenpunkte der Streifen mit Hülfe zweier Platten aus Serpentin, welche auf die Rahmen genau abgeschliffen waren und an diesen angeschraubt werden konnten, fest an die entsprechenden Leisten des Rahmens angepresst. Hierdurch waren die Gitter in ihrer Lage sicher fixirt.

Fig. 1 zeigt eines dieser Gitter in natürlicher Grösse. Hierin sieht man bei k und k' zwei Contactklemmen, welche

1) Der Serpentin ist dem Schiefer vorzuziehen, weil er widerstandsfähiger ist, sich leicht bearbeiten lässt und electrisch gut isolirt. Nicht jeder Serpentin ist brauchbar, der von mir benutzte war von der Sächsischen Serpentinsteingesellschaft zu Zöblitz in Sachsen geliefert.

durch Anpressen an den Rahmen die Enden des Gitters gleichzeitig an diesem festhalten und so einen guten Contact sichern. Die stromzuführenden Drähte werden an den Contactklemmen befestigt. Bei i und i' hat der Rahmen ferner zwei Durchbohrungen, um ihn im Apparat befestigen zu können. Die Grösse des Rahmens betrug 18×18 mm, der Ausschnitt 10×12 mm. Nach dem Abätzen des Silbers war das Platin nur $^1/_{1000}$ mm dick, und der Widerstand ergab sich in Uebereinstimmung mit der Berechnung zu ca. 35 Ohm. Die beiden für die vorliegende Untersuchung benutzten Bolometer hatten 35,35 Ohm bez. 35,37 Ohm Widerstand.

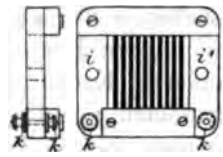


Fig. 1.

Eines dieser Bolometer wurde mehrere Stunden auf eine Temperatur von 200° C. erwärmt, um es auf seine Güte zu prüfen. Während der Erwärmung dehnten sich die Streifen aus, sodass sie nicht mehr genau in derselben Ebene lagen, nach dem Abkühlen kehrten sie wieder in ihre frühere

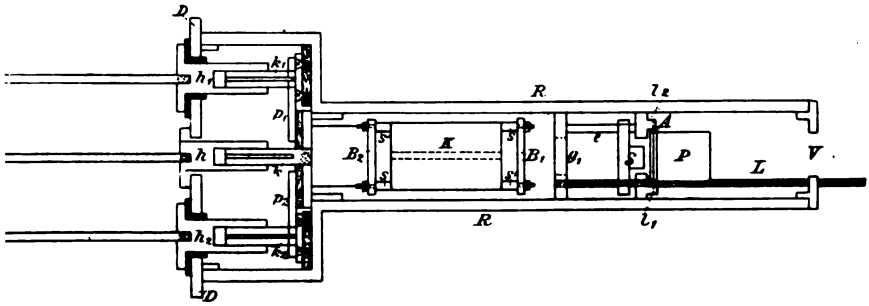


Fig. 2.

Lage zurück, und der Widerstand des Bolometers war nach den Versuchen der gleiche wie vorher. Die Bolometer können also bis 200° C. erhitzt werden, ohne Schaden zu nehmen.

Das der Strahlung ausgesetzte Bolometer war mit Russ geschwärzt worden.

Weitere Apparate.

Zwei solcher Bolometer B_1 und B_2 wurden, wie Fig. 2 und 3 zeigen, zu beiden Seiten eines 25 mm langen und 18 mm dicken runden Messingklotzes K befestigt, indem sie mit den

Durchbohrungen i und i' auf zwei Säulen s und s' geschoben wurden, welche in den Klotz K eingeschraubt waren. Wurde das Bolometer B_1 der Strahlung ausgesetzt, so war B_2 durch K vollkommen beschattet. Der Klotz ist ferner nahe dem Rande in seiner Längsrichtung durchbohrt, um dem vorderen Bolometer B_1 Strom zuführen zu können. Das eine Ende eines jeden Bolometers war mit K leitend verbunden. K selbst war auf einem 40 mm langen gewölbten Messingblech aufgeschraubt, welches an der runden, 8 mm langen Kapsel C angelöthet war. Der Deckel der Kapsel hat, wie in Fig. 4 ersichtlich, zwei Löcher, o und o', durch welche, gut von C electrisch isolirt, die beiden Platindrähte d_1 und d_2 gehen, welche die beiden anderen Enden der Bolometerwiderstände mit den Kupfercontacten p_1 und p_2 verbinden, deren Form aus den Figuren ersehen werden kann. p_1 und p_2 sind durch eine Scheibe aus

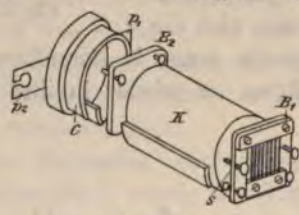


Fig. 3.

Fig. 4.

Vulcanfiber von C isolirt. In metallischer Verbindung mit C steht der in seiner Längsrichtung aufgeschlitzte Kupferstift k, welcher als Knotenpunkt der beiden an den Klotz gelegten Enden der Bolometer angesehen werden kann.

Der ganze in Fig. 3 abgebildete Apparat konnte in die 22 mm weite, 18 cm lange und 3 mm starke Messingröhre R (Fig. 2) hineingebracht werden, welche in eine 60 mm weite und 20 mm lange Büchse von 3 mm starkem Messingblech eingesetzt war. Hierbei griffen die Kupferplatten p_1 und p_2 über die in der Büchse befindlichen, gleichfalls aufgeschlitzten Kupferstifte k_1 und k_2 und standen so in guter Leitung mit diesen, welche sowohl voneinander als von der Büchse durch Vulcanfibre isolirt waren. k, k_1, k_2 liegen in derselben Ebene. Von ihnen wird die Leitung durch die drei an dem Deckel D angeschraubten Kupferhülsen h, h_1, h_2 abgenommen, in welche drei 60 cm lange, 2 mm dicke Kupferdrähte eingeschraubt sind,

die zu den Compensationswiderständen und der Brücke führen. Beim Einsetzen des Deckels D in die Büchse schieben sich die Hülsen h über die Kupferstifte k und bilden einen innigen Contact mit ihnen. Die Hülsen h_1 und h_2 sind von D isolirt.

Wie man sieht, gestattet die Construction, den Apparat leicht auseinander zu nehmen und zusammen zu setzen. Die ganze Contactvorrichtung ist, in Hinsicht auf spätere Versuche, bei welchen der Apparat auf höhere Temperatur gebracht werden soll, derart getroffen, dass Thermoströmen so sehr als möglich vorgebeugt wird. Es sind deshalb heterogene Metalle nach Möglichkeit vermieden, und sämmtliche Kupferarmaturen aus einem und demselben Stück Kupfer herausgeschmiedet.

In die Röhre R konnte auf der anderen Seite bei V ein Apparat eingesetzt werden, welcher die absorbirenden Substanzen in Form von Platten enthielt. Um einwandsfreie Resultate zu erhalten, ist es unbedingt nöthig, dass die absorbirenden Platten sich auf gleicher Temperatur wie das Bolometer befinden, dieses wurde durch die vorliegende Construction erreicht. Der Apparat ist in Fig. 5 dargestellt. Die drei Messingringe g_1, g_2, g_3 passen genau in die Röhre R und sind durch mehrere Messingstangen e fest miteinander verbunden. Ferner ist noch die Leitspindel L vorhanden, welche in g_1 und g_3 gelagert ist. Zwischen g_1 und g_2 trägt die Spindel den Support S, welcher durch Drehung von L um ihre Axe vor- oder rückwärts bewegt werden kann. g_2 dient zur Aufnahme der absorbirenden Platten und ist zu diesem Zweck mit Lagern l_1 und l_2 versehen. Die Kassetten (Fig. 6), welche die absorbirenden Substanzen enthalten, werden zwischen die Lager l_1 und l_2 gelegt, und ein Stift A durch letztere und die

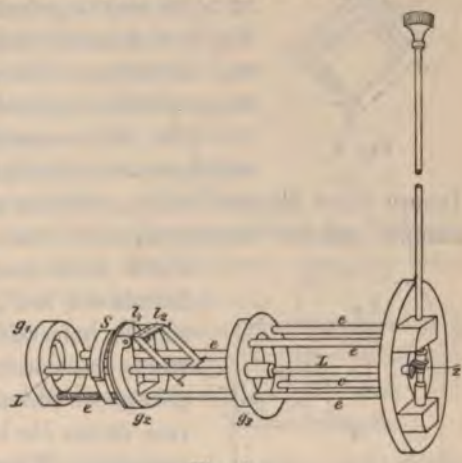


Fig. 5.

Kassette geschoben, welcher als Drehungsaxe für dieselbe dient. Wird der Support durch Drehung der Spindel L nach g_2 hin bewegt, so drückt derselbe die Platte P in die Höhe und entfernt sie so aus dem Strahlengang, bei entgegengesetzter Drehung fällt die Platte durch ihr eigenes Gewicht herunter. g_3 ist noch vermittelst der Messingstangen e mit einer etwas grösseren Messingplatte verbunden, welche eine Zahnradübersetzung z trägt, mit Hülfe derer die Spindel L leicht und schnell gedreht werden kann, ohne dem Bolometer irgendwie mit der Hand zu nahe zu kommen, und so die Platten in den Strahlengang ein- und ausgeschaltet werden können. An g_1 und g_2 sind noch zwei Diaphragmen von 11 × 11 mm angebracht. Die Kassetten, in Fig. 6 verkleinert abgebildet, sind für Platten von der Grösse 15 mm im Quadrat und 1 bis 3 mm Dicke eingerichtet.

Fig. 6.

Die Bolometerröhre mit allen in ihr vorhandenen Einrichtungen passte in das Innere eines Mantels hinein, welcher eventuell durch Wasserdämpfe geheizt werden konnte, was aber im vorliegenden Falle nicht geschah. An dem Mantel konnte der in Fig. 7 dargestellte Wasserschirm befestigt werden. Derselbe besteht aus einem, zu einem Rohr N gebogenen Messigblech, in dessen Innerem durch die beiden 5 cm voneinander entfernten Wände w_1 und w_2 ein Raum abgetheilt ist, durch welchen beständig Wasser fliessen konnte. Ein Messingrohr r, welches durch eine Klappe v verschlossen werden konnte, durchsetzt den von w_1 und w_2 begrenzten Raum und gestattet die Belichtung des Bolometers. Die ganze in Fig. 7 abgebildete Vorrichtung will ich im Folgenden immer kurz als Schirm bezeichnen, denn sie diente dazu, das Bolometer vor fremder Strahlung zu schützen. War der Schirm am Schutzmantel befestigt, so blieb zwischen der Bolometerröhre und der Klappe v noch ein verfügbarer Raum, in welchen eine Schale mit Chlorcalcium gebracht werden konnte, um die Luft im Inneren des Apparates zu trocknen. Die Axe

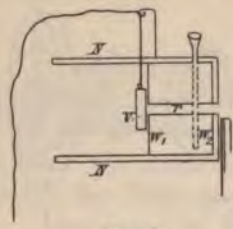


Fig. 7.

des Rohres r fiel mit derjenigen der Bolometerröhre R zusammen, sodass nur nahezu parallele Strahlen zum Bolometer gelangen konnten.

Mit Hülfe dieses Schirmes war es möglich, das Bolometer angenähert auf constanter Temperatur zu erhalten und die fremde diffuse Strahlung, welche theils von der Heizvorrichtung, theils von den Zimmerwänden herrührte, zu beseitigen.

Unmittelbar vor dem Schirm stand die Heizvorrichtung, durch welche die strahlenden Körper erwärmt wurden. Sie bestand aus einem 30 cm langen Eisenblech, dessen Form aus Fig. 8 ersichtlich ist. Die beiden Lappen n und n' verhindern, dass die Verbrennungsgase der unter dem Blech stehenden Bunsenbrenner zum Bolometer strahlen können. Jeder störende Einfluss derselben ist durch die Grösse des Heizbleches völlig beseitigt. Zum Erwärmen waren je nach der Temperatur ein oder zwei Brenner nöthig. Um möglichst gleichen Gasdruck zu haben, war ein Regulator in die Leitung eingeschaltet. Die Heizvorrichtung befand sich ungefähr 15 mm unterhalb der Oeffnung des Schirmes, und da sie nur 15 mm breit war, konnten keine Wärmestrahlen von ihr zum Bolometer gelangen. Trotz der Nähe der Flammen blieb die Temperatur des Schirmes genügend constant, was der Dicke der Wasserschicht zu verdanken ist.

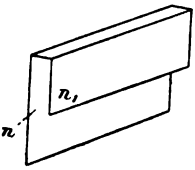


Fig. 8.

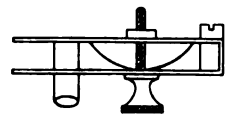


Fig. 9.

Die zu erwärmenden Steinsalzplatten wurden nicht direct auf das Heizblech gestellt, sondern waren von ihm durch eine Scheibe gut ausgeglühter Asbestpappe getrennt. Die Erwärmung geschah theils durch Leitung, theils durch den vom Blech aufsteigenden heissen Luftstrom. Dass letzterer nicht zum Bolometer strahlte, davon konnte man sich leicht durch Fortnehmen der strahlenden Platte überzeugen. Es fand dann bei Oeffnung der Verschlussklappe v keine Einwirkung auf das Bolometer statt.

Um die Temperatur der strahlenden Platte zu bestimmen, wurden zwei Messingklammern, Fig. 9, an dieselben angeschraubt, welche Hülsen zur Aufnahme der Thermometer besassen. Die Temperatur wurde an beiden abgelesen, und falls

Unterschiede zwischen ihnen vorhanden waren, das Mittel aus beiden als richtig angenommen. Da die zur Strahlung benutzten Platten stets genügend gross waren, so konnten weder die Klammern noch die Thermometer zum Bolometer strahlen, sie waren aber noch insofern von Nutzen, als sie ein Umfallen des Steinsalzes unmöglich machten.

Die vollständige Versuchsanordnung ist aus Fig. 10 ersichtlich. *M* bedeutet den Schutzmantel, welcher die Bolometerröhre enthält, von welcher nur die drei Ableitungsdrähte r_1, r_2, r_3 sichtbar sind. Vorn am Mantel *M* ist der Schirm *S* aufgesetzt, welcher durch den Haken *h* an diesem festgehalten wird. Ferner sieht man noch in der Figur das Trichterrohr

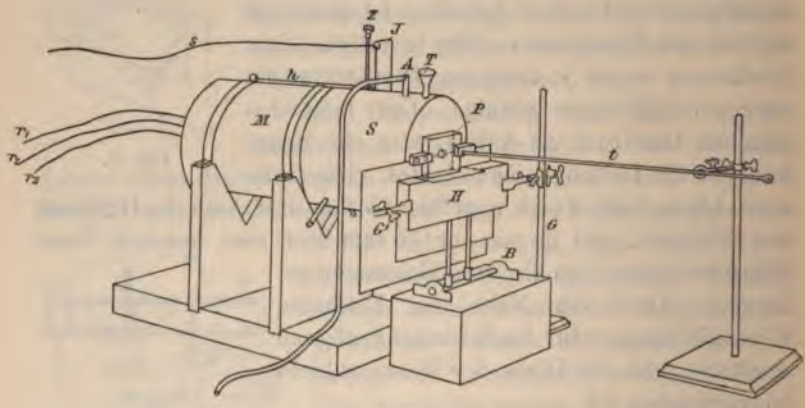


Fig. 10.

T und das Ablaufrohr *A*, durch welche das Wasser des Schirmes *S* beständig erneuert werden kann. Ueber den Bügel *J*, welcher am Schirm angelöthet ist, läuft die Schnur *s*, mit deren Hülfe die Klappe *v* geöffnet werden kann. Die Stange *z*, welche durch einen Schlitz im Schirm hindurchgeht, ist der Antrieb für die Zahnradübersetzung, durch welche die absorbirende Platte ein- und ausgeschaltet wird. Zwei Stative *G* und *G'* (ist in der Figur nur angedeutet) halten das Heizblech *H*, unter welchem die beiden Bunsenbrenner *B* stehen. Auf dem Heizblech ist endlich die Steinsalzplatte *P* aufgestellt, welche mit den Klammern und Thermometern *t* versehen ist.

Die Brücke.

Die beiden Bolometer bilden zwei Zweige der Wheatstone'schen Brückencombination, die beiden anderen wurden aus Manganindrähten von gleichem Widerstand wie die Bolometer hergestellt. Um die Brücke stets auf Null einstellen zu können, war in den einen compensirenden Zweig ein Compensator eingeschaltet, welcher in Fig. 11 abgebildet ist. Derselbe besteht aus zwei 60 cm langen, 0,8 cm weiten Glasröhren r und r', in welche die Drähte D_1 und D_2 eingekittet, und welche mit Quecksilber gefüllt sind. Sie werden durch die Korke k_1 und k_2 zusammengehalten. In beide Röhren tauchte der U-förmig gebogene, vollständig amalgamirte Messingdraht F, welcher durch den Glasstab S in ihnen verschoben werden konnte. Hierdurch konnte der Widerstand des einen Zweiges um kleine Beträge geändert, und die Brücke genau auf Null eingestellt werden. Die ganze Vorrichtung war in einen langen Holzkasten eingesetzt und mit Watte umgeben. Um den Stab S sicher verschieben zu können, ist über den Kork k_2 ein weites Glasrohr gestülpt, welches oben den Kork k_3 enthält, durch den der Stab S geht.

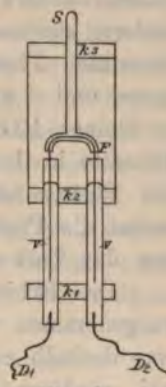


Fig. 11.

Der Compensator, sowie die übrigen Apparate standen so nahe am Fernrohr, dass sie zu erreichen waren, ohne dass man sich vom Platz zu erheben brauchte. Das Galvanometer konnte mittels einer Wippe leicht in die Brücke eingeschaltet werden, welche gleichzeitig durch Umlegen nach der anderen Seite die Empfindlichkeit zu messen gestattete, was während einer Versuchsreihe öfters geschah.

Der benutzte Hauptstrom betrug 0,04 Amp. Bei diesem Strome verhielt sich das Galvanometer vollkommen ruhig.

Das Steinsalz.

Zum Strahlen wurden Steinsalzplatten von verschiedener Dicke benutzt. Dieselben hatten eine Grösse von 45 mm im Quadrat, waren vollkommen klar und durchsichtig sowie frei

von Einschlüssen, die etwa für das blosse Auge sichtbar gewesen wären. Ausserdem waren sämmtliche Platten planparallel geschliffen und auf beiden Seiten gut polirt. Es wurde besondere Sorgfalt darauf verwendet, das Steinsalz vor Feuchtigkeit zu schützen, und wurden die Platten aus diesem Grunde in Exsiccatoren über Chlorcalcium aufbewahrt. Um aber sicher zu gehen, dass sich nicht etwa, kurz bevor die Platten zum Versuch verwendet wurden, Feuchtigkeit auf ihnen niederschlagen konnte, wurden dieselben an einem wärmeren Orte aufbewahrt, als der war, welcher zur Beobachtung diente. Diese Vorsicht war unbedingt nöthig, weil eine auf der Oberfläche vorhandene Steinsalzlösung nicht nur diese beschädigt hätte, sondern auch das Emissionsvermögen bedeutend hätte ändern können. Dasselbe gilt auch von den zur Absorption benutzten Platten, dieselben waren nur 15 mm im Quadrat gross und 1 mm, 2 mm und 3 mm dick. Sie befanden sich in kleinen Rähmchen aus Messing und wurden mit Hülfe der Pincette in den Apparat eingesetzt. Es war auch erforderlich, die Platten sämmtlich von Zeit zu Zeit frisch zu poliren[1]), wobei die Platten in Korkfassungen gesetzt wurden, welche, um das Zerkratzen zu vermeiden, mit Seide versehen waren.

Das Erhitzen der Platten musste langsam und vorsichtig vorgenommen werden, da das Steinsalz leicht zerspringt. Es war deshalb zweckmässig, die Untersuchung mit der Strahlung bei niederen Temperaturen zu beginnen, und allmählich während der Versuche die Temperatur zu steigern. Dieses Verfahren ist auch bei fast allen Versuchen beibehalten worden, und es ist mir beim Erhitzen keine Platte zersprungen. Weit gefährlicher dagegen ist das Abkühlen, bei welchem mehrere Platten Schaden genommen haben. Das Erwärmen des Steinsalzes geht nur langsam vor sich und erforderte stets eine Stunde Zeit, ehe die Temperatur so constant geworden war, dass an das Beobachten gedacht werden konnte. War die Luft im Zimmer ruhig, so blieb auch die Temperatur gut constant, war dies aber nicht der Fall, so schwankte sie

1) Als Polirmaterialien können vortheilhaft fein geschlemmtes Baryumsulfat, Flanell und Seide verwendet werden. Die Seide war gute weisse Atlasseide; es wurde stets in der Richtung des Striches der Seide polirt.

innerhalb mehrerer Grade auf und ab. Es war deshalb unbedingtes Erforderniss, jedem Luftzug vorzubeugen, weil sonst die Beobachtungen fehlerhaft wurden.

Aus dem oben Gesagten geht hervor, dass zu einer Beobachtungsreihe von 5 Punkten bei verschiedenen Temperaturen stets eine Zeit von 6 bis 7 Stunden erforderlich war, es setzte dies aber möglichst günstige Bedingungen voraus. War nämlich im Freien die Luft ruhig oder wenig bewegt, so reichte diese Zeit stets aus, herrschte aber eine stärkere Luftströmung oder gar heftiger Wind, so war das Beobachten sehr erschwert oder gänzlich unmöglich. Die Schuld hieran trug in den meisten Fällen das sehr empfindliche Bolometer, welches den Luftströmungen eine verhältnissmässig grosse Fläche darbot, und alle Schutzmaassregeln, welche getroffen wurden, konnten nicht verhindern, dass bei ungünstiger Witterung die Ruhelage des Galvanometers sich infolge der Luftströmungen über dem Bolometer beständig änderte oder hin- und herschwankte. Leider gab es im Laufe dieses Winters, während dessen die vorliegenden Versuche ausgeführt wurden, viele Tage, an welchen die Witterung für die Arbeit ungünstig war, sodass häufig vergeblich beobachtet wurde. Es wurden deshalb auch nur diejenigen Beobachtungen verwerthet, welche bei ruhigem Wetter angestellt waren.

Der erste Ausschlag des Galvanometers.

Vor Beginn der eigentlichen Versuche erschien es nöthig Gewissheit darüber zu erlangen, in welcher Beziehung der erste Ausschlag des Galvanometers zur Strahlung steht. Es muss zwar von vornherein zugegeben werden, dass dem ersten Ausschlag des Galvanometers eine Gesetzmässigkeit zu Grunde liegen muss, weil seine Beobachtung gut übereinstimmende Werthe liefert, doch ist sein Zusammenhang mit der Strahlung keineswegs so klar. Aus theoretischen Betrachtungen ergiebt sich, dass der erste Ausschlag jedenfalls in keiner einfachen Beziehung zur Strahlung steht.

Hr. Rubens[1]) hat schon früher den Nachweis gebracht, dass die Temperaturerhöhung des Bolometers proportional ist

1) Rubens, Wied. Ann. **37**. p. 257. 1889.

der Energie der Strahlung, durch welche sie hervorgebracht wird, aber seine diesbezüglichen Betrachtungen rechtfertigen nicht, dass auch der erste Ausschlag des Galvanometers als Maass für die Energie der Strahlung gelten kann. Merrit[1]) hat gezeigt, dass der erste Ausschlag in constantem Verhältniss zur definitiven Ablenkung der Galvanometernadel steht, und empfiehlt aus diesem Grunde, nur den ersten Ausschlag zu beobachten. Aus seiner Arbeit folgt ferner, dass die Ausschläge, welche man erhält, wenn das Bolometer gleiche Zeiten bestrahlt wird, den betreffenden Strahlungen proportional sind. Erfolgt der erste Ausschlag stets in derselben Zeit, so ist er demnach als ein richtiges Maass der auffallenden Energie zu betrachten.

Zur Prüfung wurden noch die nachstehenden Versuche angestellt. Eine Platte wurde auf eine bestimmte constante Temperatur erhitzt und in bestimmte Entfernung vom Bolometer gebracht. Es wurden sodann diejenigen Galvanometerausschläge abgelesen, welche man erhielt, wenn bei directer Strahlung das Bolometer 3 sec und 6 sec bestrahlt, und wenn der der Strahlung entsprechende erste Ausschlag beobachtet wurde. Das Gleiche wurde nach Einschaltung einer absorbirenden Platte ausgeführt. Der Sicherheit halber wurden mehrere Beobachtungsreihen bei verschiedenen Temperaturen angestellt. Der Ausschlag nach 3 sec war leichter und sicherer abzulesen als derjenige nach 6 sec, weil die Schwingungsdauer bei diesen Versuchen nur wenig mehr als 3 sec betrug. Die folgende Tabelle enthält einige Werthe, wie sie sich bei einer Emissionstemperatur von 54° C. ergaben.

	Directe Strahlung	Verhältniss	Durchgel. Strahlung	Verhältniss
3 sec	36		17,6	
6 sec	23	1,565	11,33	1,555
1. Ausschlag	41	1,780	20,25	1,780

Die erste und die dritte Columne enthalten die Galvanometerablenkungen der Strahlung durch Luft bez. Steinsalz für 3 sec, 6 sec und den ersten Ausschlag. In der zweiten und

1) Merrit, Americ. Journ. of Science **41**. p. 417. 1891.

vierten Columne sind die Verhältnisse dieser Zahlen angeführt. Die letzteren stimmen, wie man sieht, so gut überein, als man es nur verlangen kann. Der erste Ausschlag, verglichen mit demjenigen nach 6 sec, giebt sowohl beim Durchgang durch Luft als durch Steinsalz beidemal den Werth 1,78. Die Versuche wurden, wie schon erwähnt, bei verschiedenen Strahlungstemperaturen angestellt und lieferten stets gut übereinstimmende Werthe. Hieraus geht hervor, dass Strahlungen miteinander verglichen werden können, indem man sie gleiche Zeiten unter gleichen Bedingungen auf das nämliche Bolometer einwirken lässt, und ferner, dass bei meinem Instrument der erste Ausschlag stets in gleichen oder nahezu gleichen Zeiten stattfindet. Auch Lummer und Kurlbaum[1]) haben beobachtet, dass bei ihrem Bolometer der erste Ausschlag des Galvanometers stets in ungefähr 8 sec erreicht wurde.

Aus dem Vorstehenden folgt, dass der erste Ausschlag als ein Maass für die Strahlung angesehen werden kann. Er wurde immer benutzt.

Beobachtungen.

Ist die Steinsalzwärme monochromatisch?

Im Folgenden wurde zunächst untersucht, in welchem Maasse die Wärme, welche eine 7 mm dicke Steinsalzplatte bei verschiedenen Temperaturen aussendet, von Steinsalzplatten von 1, 2 und 3 mm Dicke durchgelassen wird. Zu diesem Zweck wurde zunächst der Galvanometerausschlag beobachtet, welcher sich bei der Strahlung durch Luft ergab, und gleich darauf die absorbirende Platte vorgeschaltet, welche sich auf derselben Temperatur wie das Bolometer befand. Aus zehn solchen Beobachtungen jederseits wurde der Mittelwerth genommen, und die durchgelassene Menge in Procenten der auffallenden berechnet. Die Temperatur des Bolometers sowie der absorbirenden Platte war bei sämmtlichen Beobachtungen nahezu 15° C. und wurde, falls sie 1° oder 2° C. höher war, was im Laufe einer Beobachtungsreihe gewöhnlich eintrat, in der Weise auf 15° C. reducirt, dass der Ueberschuss über

1) Lummer und Kurlbaum, Wied. Ann. 46. p. 204. 1892.

15° C. von der Temperatur der emittirenden Platte abgezogen wurde, damit die Resultate vergleichbar waren.

Da die Untersuchungsmethode es nicht erlaubte, die absorbirenden Platten sofort auszuwechseln, so blieb stets während einer Beobachtungsreihe dieselbe absorbirende Platte vor dem Bolometer. Es war aber nicht möglich bei der nächsten Versuchsreihe mit einer dickeren Platte wiederum die gleichen Temperaturpunkte der strahlenden Platte zu erhalten wie bei der vorhergehenden, und mussten deshalb die Resultate durch die graphische Darstellung vergleichbar gemacht werden.

Die folgenden drei Tabellen geben die Resultate, wie sie bei der Strahlung einer 7 mm dicken Steinsalzplatte erhalten wurden, wenn Platten von 1, 2 und 3 mm absorbirten. Die Tabellen sind ohne Erläuterung verständlich. In der ersten, welche die Absorption einer 1 mm dicken Platte enthält, sind auch noch die Galvanometerausschläge bei directer Strahlung und nach Einschaltung der absorbirenden Platte angegeben. Die Temperatur derselben war 15° C.

Tabelle I.

Es strahlt 7 mm dickes Steinsalz.

Es absorbirt 1 mm dickes Steinsalz.

Temperatur der strahlenden Platte	27,5°	37,5°	52°	77,5°	101°
Galvanometerausschlag bei directer Strahlung	37,1	63,7	116,9	204,7	316,7
Galvan.-Ausschlag bei Absorption	15,0	30,8	59,3	107,6	171,8
Durchlässigkeit in Procenten	40,56	48,57	50,71	52,57	54,24

Es absorbirt 2 mm dickes Steinsalz.

Temperatur der strahlenden Platte	27,5°	35°	47,5°	77,5°	101,5°
Durchlässigkeit in Procenten	31,05	33,73	39,27	42,93	44,0

Es absorbirt 3 mm dickes Steinsalz.

Temperatur der strahlenden Platte	25°	34°	43°	53,5°	81°
Durchlässigkeit in Procenten	28,68	32,82	37,24	39,16	40,0

Wie man schon aus diesen Zahlen ersehen kann, nimmt die Durchlässigkeit mit abnehmender Temperatur des strah-

lenden Steinsalzes ab. Besser noch als diese Zahlen giebt die graphische Darstellung in der Fig. 12 ein Bild von der Abnahme der Durchlässigkeit mit der Temperatur. Bei allen drei Curven nimmt dieselbe anfänglich nur langsam und proportional mit der Temperatur ab. Von 50° C. aber findet diese Proportionalität nicht mehr statt, sondern die Durchlässigkeit nimmt schneller ab als die Temperatur, und zwar scheint die Abnahme umso beschleunigter zu werden, je geringer die Temperaturdifferenz zwischen emittirender und absorbirender Platte wird.

Die Curve III liegt der Curve II sehr nahe. Wenn die Steinsalzwärme einigermaassen homogen wäre, so müsste, dem Absorptionsgesetze entsprechend, die Entfernung grösser sein.

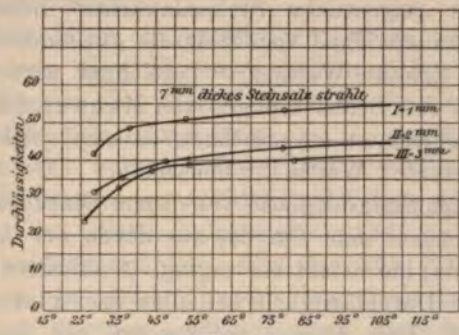


Fig. 12.

Berechnet man den Absorptionscoefficienten aus den Curven, so ergiebt sich kein constanter Werth für denselben.

Magnus hielt die Steinsalzwärme, wie schon in der Einleitung erwähnt, für „monothermisch". Unter dieser Annahme hätte sich aus allen Beobachtungen für jede Temperatur ein constanter Absorptionscoefficient ergeben müssen. Da dies nicht der Fall war, wurden die Versuche mehrmals, auch mit den frisch polirten Platten, wiederholt. Aber auch ganz neue absorbirende Platten, welche aus dem reinsten Steinsalz, das erhältlich, hergestellt waren, entsprachen nicht den gehegten Erwartungen. In allen Fällen stimmten die Resultate mit den früheren gut überein.

Betrachtet man die Curven der 2- und 3 mm-Platte, so hat es den Anschein, als ob fast die gesammte absorbirbare

Wärme von der 2 mm dicken Platte bereits absorbirt ist, sodass für die 3 mm dicke Platte nur noch verhältnissmässig wenig übrig bleibt. Es wäre nun interessant gewesen, zu erfahren, wie sich eine 4 mm dicke Platte gegen die Steinsalzwärme verhält, ob diese etwa gar Resultate liefern würde welche mit denen der 3 mm dicken Platte übereinstimmten. Allein die Dimensionen meines Apparates gestatteten nicht mehr die Anwendung einer solchen Platte, weil die Bolometerröhre zu eng war. Soviel aber sagen die Curven aus, dass die Wärme, welche die 7 mm dicke Steinsalzplatte aussendet, nicht homogen ist. Sie ist mindestens zweierlei Art und besteht aus einem Theil Strahlen, die vom Steinsalz stark absorbirt werden, und welche ich im Folgenden stets, mit Magnus, die „eigentliche Steinsalzwärme" nennen werde, während der andere Theil vom Steinsalz gut hindurch gelassen wird, und als „zweite Wärmeart" bezeichnet werden soll.

Auch aus den Beobachtungen von Magnus habe ich den Absorptionscoefficienten ausgerechnet, es ergab sich aber auch hier kein constanter Werth für denselben.

Wurde eine Steinsalzplatte von 5 mm Dicke zur Emission gebracht, so erhielt man Curven, aus denen der Absorptionscoefficient wieder inconstant hervorging. Ausserdem aber zeigte sich, dass die Durchlässigkeit bei allen drei Platten geringer geworden war. Dies stimmt vollkommen mit den Angaben von Magnus überein, nach welchen die Wärme, die von einer dickeren Platte ausgestrahlt wird, reicher an nicht absorbirbaren Strahlen sein soll, als die einer dünneren Platte. War die emittirende Platte nur 3 mm dick, so war die Durchlässigkeit noch geringer als im vorhergehenden Falle. Bei ca. 70° C. gingen von ihrer Wärme nur 33,5 Proc. im Mittel durch eine 3 mm dicke absorbirende Platte, während die nämliche Platte von der Strahlung einer 7 mm dicken Platte 40 Proc. hindurchliess.

Aus allen diesen Versuchen kann man schliessen, dass die Steinsalzwärme auch nicht angenähert monochromatisch ist.

Flüssigkeitseinschlüsse im Steinsalz und ihr Einfluss auf die Emission desselben.

Steinsalz enthält, wie dem Mineralogen bekannt, mikroskopische, ungleichmässig durch die Masse vertheilte Flüssig-

keitseinschlüsse. Diese werden auch zur Emission des Steinsalzes beitragen, und da die von ihnen ausgestrahlte Wärme vermuthlich eine ganz andere Zusammensetzung hat, wie die des Steinsalzes, da sie ferner in verschiedenen Stücken auch eine andere Vertheilung besitzen, war es denkbar, dass die als „zweite Wärmeart" angegebene Strahlung von diesen unsymmetrisch angeordneten Flüssigkeitseinschlüssen herrühren konnte. Wahrscheinlich bestehen dieselben nur aus Steinsalzlösung, welche ein viel höheres Emissionsvermögen für Wärme hat als das Steinsalz und sich deshalb, auch in sehr geringen Mengen im Steinsalz vorhanden, schon bemerkbar machen kann. Es müssten demnach schon Spuren von Wasser, welche man zwischen zwei Steinsalzplatten bringt, die Emission derselben erheblich beeinflussen.

Um diese Frage zu entscheiden, wurde aus zwei Steinsalzplatten von 45 × 25 mm Grösse und 3 mm Dicke ein capillarer Trog in der Weise verfertigt, dass zwischen beide Platten zwei schmale 45 mm lange und $^1/_{10}$ mm dicke Glimmerstreifen gebracht wurden. Die Platten wurden sodann mit etwas Siegellack zusammengekittet, welcher an einigen Punkten des Randes der Platte aufgetragen wurde, die nicht zum Bolometer strahlen konnten. Um den Trog mit Wasser zu füllen, war es nur nöthig, ihn mit dem einen Ende ein wenig in Wasser zu tauchen, es stieg dann dasselbe capillar in ihm auf.

Dieser Trog wurde auf 40° C. erwärmt und in eine bestimmte Entfernung vom Bolometer gebracht. Die Resultate, welche dabei gefunden wurden, sind in der nachstehenden Tabelle wiedergegeben. Die Dicke der absorbirenden Platte betrug 3 mm.

Tabelle II.

	Strahlung durch Luft	Strahlung durch 3 mm Steinsalz	Durchlässigkeit in Procenten
Trog ohne Wasser	90,8	50	55
Trog mit Wasser	133,7	95,2	71,2

Diese Zahlen zeigen deutlich den Einfluss des Wassers auf die Emission des Steinsalzes. Der Zuwachs, welchen die

durchgelassene Strahlung erfahren hat, ist fast der gleiche wie derjenige der Gesammtstrahlung. Man sieht daraus, dass die vom Wasser ausgestrahlte Wärme, welche fast 50 Proc. der Steinsalzwärme beträgt, vom Steinsalz vollkommen durchgelassen wird. Es dürfte wohl von Interesse sein, hier mitzutheilen, dass diese Wärme von einer Wassermenge ausgestrahlt wurde, welche kaum 40 mg übersteigen dürfte. Ich halte es deshalb für möglich, dass die von Magnus zuerst beobachtete „zweite Wärmeart" des Steinsalzes nur von dem Wasser herrührt, welches in feiner, erst bei starker mikroskopischer Vergrösserung wahrnehmbarer Vertheilung in ihm enthalten ist.

Der Einfluss der Dicke auf das Emissionsvermögen des Steinsalzes.

A. Dickere Platten.

Um noch genau festzustellen, welchen Einfluss die Dicke des strahlenden Steinsalzes auf dessen Emissionsvermögen ausübt, wurden folgende Versuche angestellt. Es wurde die Strahlung zweier gleich dicker und gleichbeschaffener Steinsalzplatten untersucht. Mir standen zwei solche Platten von 3 mm Dicke und 45 × 22 mm Grösse zur Verfügung, welche durch Zerspringen einer Platte von 45 × 45 mm entstanden waren und daher möglichst gleichartige Beschaffenheit erwarten liessen. Beide Platten waren für das Auge vollkommen rein und ferner planparallel. Wurden die Platten aufeinander gelegt und im durchgehenden Lichte betrachtet, so war eine Trennungsfläche auch dann nicht wahrzunehmen, wenn man in schräger Richtung hindurchsah, was wohl als ein Beweis für die gute ebene Beschaffenheit der Flächen gelten kann.

Es wurde zunächst die Strahlung einer jeden Platte für sich beobachtet, wenn sie in gleicher Entfernung vom Bolometer sich befanden, und die Durchlässigkeit ihrer Wärme durch eine 3 mm dicke Steinsalzplatte untersucht. Die Platten standen dabei mit ihrer langen Seite aufrecht, sodass die strahlende Fläche nur 22 mm breit war. An ihrem oberen Ende war eine Messingklammer mit Hülse zum Einstecken des Thermometers befestigt. Es war durch die Art der Aufstellung dafür Sorge getragen, dass nur der mittlere Theil der

Platte zum Bolometer strahlen konnte, und dass ein Strahlen der Klammer und des Thermometers ausgeschlossen war. Die Platten waren stets vertical und parallel dem Bolometer gestellt, auch war alles aufgeboten, um die Beobachtungen unter möglichst gleichen Bedingungen machen zu können.

Zum Unterschiede mögen im Folgenden die beiden Platten mit I und II bezeichnet werden und entsprechend die Gesammtstrahlung beider mit I vor II bez. II vor I. Es möge hierbei noch erwähnt werden, dass, wenn beide Platten zusammenstrahlten, der Abstand der Fläche der vordersten Platte vom Bolometer wieder der gleiche war wie bei der Strahlung der einzelnen Platten.

Die folgende Tabelle enthält die Ergebnisse, wie sie gefunden wurden, wenn die strahlenden Platten die Temperatur 69° C. hatten, und das Bolometer sich auf 15° C. befand. Es sind hier zum besseren Vergleich auch noch die Galvanometerausschläge bei directer Strahlung und nach Absorption angegeben.

Tabelle III.

	Strahlung durch Luft	Strahlung durch 3 mm Steinsalz	Durchlässigkeit in Procenten
Platte I	118,3	39,4	33,3
Platte II	122,3	41,7	34,09
I vor II	122,4	47,3	38,64
II vor I	126,9	51,9	40,10

Wie die Galvanometerausschläge bei der Strahlung durch Luft zeigen, verhalten sich beide Platten nahezu gleich. Die Gesammtstrahlung der beiden Platten ist etwas grösser als die der einzelnen Platten, aber ihre Zusammensetzung muss eine andere sein, denn während von der Wärme, welche Platte I allein zum Bolometer strahlt, 33,3 Proc. von der absorbirenden Platte durchgelassen werden, ist die Durchlässigkeit um mehr als 5 Proc. gestiegen durch Hinzufügen der Platte II. Das gleiche Resultat ergiebt sich auch, wenn zur Platte II die Platte I gestellt wird, doch beträgt hier der Zuwachs mehr als 6 Proc.

Man kann diese Versuche so deuten, dass die „eigentliche Steinsalzwärme“ schon ihr Maximum erreicht hat, wenn

die emittirende Platte 3 mm dick ist, während die „zweite Wärmeart", für welche das Steinsalz einen sehr kleinen Absorptionscoefficienten besitzt, mit zunehmender Dicke der emittirenden Platte wächst.

B. Dünnere Platten.

Wir haben in den vorhergehenden Abschnitten Gründe kennen gelernt, weshalb die von dickeren Platten ausgestrahlte Wärme nicht als homogen betrachtet werden kann. Weiter aber folgt aus ihnen, dass man von einer dünnen Steinsalzplatte eine Emission zu erwarten hätte, welche vorzugsweise nur die „eigentliche Steinsalzwärme" enthält. Es wird sich

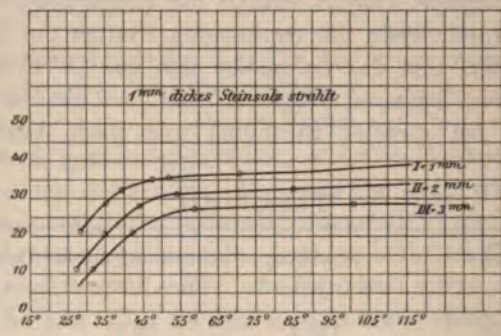


Fig. 12.

deshalb empfehlen, die strahlenden Platten so dünn als möglich zu machen.

Die Herstellung einer solchen Steinsalzplatte aber, wie sie zu den hier auszuführenden Versuchen besonders geeignet wäre, stösst bei der leichten Zerbrechlichkeit des Materials auf grosse Schwierigkeiten. Es ist erforderlich, die strahlenden Platten ziemlich gross zu machen, um die Strahlung fremder Körper vermeiden zu können. Ich war deshalb zufrieden, als ich schliesslich eine Platte von 45 × 30 mm Grösse und 1 mm Dicke erhalten konnte. Dieselbe wurde mit dem schmalen Ende in Kork gefasst, um sie leichter handtiren und sicherer autstellen zu können.

Die Temperaturmessung geschah durch ein seitlich an die Platte angelegtes Thermometer. Die Anwendung einer Messingklammer, wie solche bei den Versuchen mit dickeren

Platten vortheilhaft benutzt wurde, um die Temperatur zuverlässiger bestimmen zu können, war hier nicht mehr möglich, da beim Einpassen in dieselbe die Platte sicher zerbrochen wäre.

Die Curven I, II und III in Fig. 12 stellen die Durchlässigkeit in Procenten der directen Strahlung dar als Function der Temperatur. Die markirten Punkte sind beobachtet, und durch diese eine möglichst ungezwungene Curve gelegt. Die römischen Ziffern beziehen sich auf die absorbirenden Platten: I = 1 mm, II = 2 mm, III = 3 mm.

Bei allen drei Curven nimmt die Durchlässigkeit bis zu ungefähr 50° C. der strahlenden Platte proportional der Temperatur ab. Von 50° C. an aber bekommen die Curven auf einmal eine Biegung, und die Absorption nimmt schneller zu als die Temperatur abnimmt. Die Curven konnten nur bis zu einer Temperatur von 27° C. herunter beobachtet werden, weil die Intensität der Strahlung bei geringeren Temperaturdifferenzen zwischen der strahlenden Platte und dem Bolometer als 12° C. so schwach war, dass sich der Galvanometerausschlag nach der Absorption nicht mehr richtig feststellen liess. War die Temperatur des emittirenden Steinsalzes 27° C., diejenige des Bolometers 16° C., so erhielt man bei directer Strahlung auf das Bolometer im Mittel noch 19,6 Scth. Ausschlag, nach Einschaltung einer absorbirenden Platte aber von 2 mm Dicke im Mittel nur noch 2,3 Scth. Dies dürfte wohl als die Grenze der zulässigen Beobachtungen angesehen werden.

In den folgenden Tabellen sind die Beobachtungen wiedergegeben, die erste enthält noch die Galvanometerausschläge.

Tabelle IV.

Es strahlt 1 mm dickes Steinsalz.
Es absorbirt 1 mm dickes Steinsalz.

Temperatur der strahlenden Platte	28°	35°	39°	51,5°	72°
Galv. Ausschlag bei directem Strahl	22,6	46,7	63,7	90	124,3
Desgl. nach Absorption	4,93	13,55	21,05	32,1	45,5
Durchlässigkeit in Procenten	21,4	29,01	33	35,66	36,6

Es absorbirt 2 mm dickes Steinsalz.

Temperatur der strahlenden Platte	27°	35°	44°	54°	85°
Durchlässigkeit in Procenten	11,51	20,49	28,3	30	32

Es absorbirt 3 mm dickes Steinsalz.

Temperatur der strahlenden Platte	31,5°	42,5°	59°	101°
Durchlässigkeit in Procenten	11,33	21,5	27,19	28,08

Wegen der Unsicherheit, welche die Temperaturbestimmung mit sich brachte, wäre es mir lieb gewesen, die Versuche nochmals zu wiederholen. Leider ging die strahlende Platte bei diesen Versuchen entzwei, sodass es nur möglich war, vier Punkte der Curve III zu ermitteln. Aber auch diese vier Punkte geben schon genügend Aufschluss, denn durch ihre Verbindung entsteht eine Curve, welche den beiden anderen vollkommen ähnlich ist.

Aus diesen Curven ist der Absorptionscoefficient von 10° zu 10° ausgerechnet worden. Die Berechnung erstreckt sich von 105° C. bis herunter zu 28° C., dabei konnten einige Werthe aus den Curven extrapolirt werden, weil die Durchlässigkeit oberhalb 50° C. fast genau proportional der Temperatur des strahlenden Steinsalzes sich ändert. Die Werthe sind in der folgenden Tabelle enthalten.

Tabelle V.

Temperatur	105°	95°	85°	75°	65°	55°	45°	35°	28°
α aus Platte I u. II	0,1585	0,1603	0,1506	0,1524	0,1515	0,1412	0,1778	0,3469	0,5376
α aus Platte I u. III	0,1553	0,1527	0,1493	0,1457	0,1427	0,1360	0,1824	0,3535	0,5243

Die Uebereinstimmung kann mit Rücksicht auf die Fehler, welche die Temperaturbestimmung mit sich bringt, als eine gute bezeichnet werden. Der Absorptionscoefficient ist von 105—55° C. wesentlich constant. Von 50° C. abwärts aber beginnt er schnell zu wachsen und beträgt bei 28° C. schon 0,5376.

Die Strahlung der 1 mm dicken Platte muss, nach diesen Ergebnissen zu schliessen, wesentlich homogener sein als die der dickeren Platten. Indess völlig homogen, d. h. dass sie Wärme von nur einer Wellenlänge aussendet, kann sie nicht sein, wie wir aus dem folgenden ersehen werden.

Der Reflexionscoefficient des Steinsalzes für Steinsalzwärme.

Um noch besser einen Einblick in die Qualität der vom Steinsalz ausgestrahlten Wärme zu bekommen, empfiehlt es sich, auch die Reflexion aus den in den Curven enthaltenen Daten auszurechnen.

Bezeichnet D die Intensität der nach Durchgang durch eine d mm dicke Platte übrig gebliebenen Strahlung, J die Intensität der auffallenden Strahlung, α den Absorptionscoefficienten, so besteht die Beziehung:

$$D = J \cdot \frac{(1-r)(1-r')}{1-r'^2 \cdot e^{-2\alpha d}} \cdot e^{-\alpha d},$$

wo r den an der vorderen, r' den an der hinteren Fläche reflectirten Bruchtheil bedeutet. Man kann ohne besonderen Fehler $r = r'$ setzen, wodurch die Gleichung sich vereinfacht. Hierbei ist vorausgesetzt, dass die Strahlen senkrecht auffallen, dass sämmtliche Platten planparallel sind, und die von der absorbirenden Platte zurückgeworfenen Strahlen von der emittirenden wieder völlig absorbirt werden.

In dieser Weise sind die in der folgenden Tabelle enthaltenen Daten für $d = 1$ mm berechnet worden, indem für α der Mittelwerth der in Tab. V gegebenen Zahlen genommen wurde.

Tabelle VI.

Temp. d. strahl. Platte	105°	95°	85°	75°	65°	55°	45°	35°	28°
Reflexion in Proc. der directen Strahlen	36,48	36,47	37,86	38,30	38,96	39,95	38,75	38,22	40,41

Wie man aus diesen Werthen ersieht, ist die Reflexion ziemlich beträchtlich und wächst etwas mit abnehmender Temperatur.

Es ist neuerdings von Nichols [1]) nachgewiesen worden, dass der Quarz für solche Wärmestrahlen ein hohes Reflexionsvermögen besitzt, welche seinem Absorptionsstreifen im Ultraroth entsprechen. Das Gleiche gilt auch für andere Substanzen,

1) Nichols, Wied. Ann. **60.** p. 401. 1897.

wie dies Rubens und Nichols[1]) gezeigt haben. Da nun von der Steinsalzstrahlung ein grosser Theil ca. 40 Proc., reflectirt wird, so gewinnt es den Anschein, dass die Strahlung einen grossen Theil derjenigen Wellenlängen enthält, welche dem Absorptionsstreifen im Ultraroth angehören. Je niedriger die Temperatur des Steinsalzes ist, um so relativ reicher wird die Strahlung an solchen Wellenlängen sein, wie sich dies aus der zunehmenden Reflexion ergiebt.

Der übrig bleibende Theil der Strahlen, welcher von der Reflexion nicht betroffen wird und in das Steinsalz eindringt, wird gut von ihm hindurchgelassen. Diese Strahlen gehören wahrscheinlich einem anderen Spectralgebiet an und haben eine kürzere Wellenlänge als diejenigen, von denen oben die Rede war.

Die in der letzten Tabelle enthaltenen Werthe für die Reflexion stimmen mit den von Magnus[2]) gefundenen nicht überein; sie sind dreimal grösser als diese. Magnus hat seine Reflexion direct bestimmt. Der beträchtliche Unterschied der von mir berechneten und von ihm beobachteten Zahlen erklärt sich möglicherweise daraus, dass Steinsalzplatten sich niemals so eben schleifen lassen, um sämmtliche auf ihnen auffallende Strahlen regelmässig reflectiren zu können. Ein Theil wird infolge der Oberflächenbeschaffenheit diffus reflectirt.

Der Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit auf das Emissionsvermögen des Steinsalzes.

Es schien mir von Interesse zu sein, zu untersuchen, ob das Emissionsvermögen des Steinsalzes eine Aenderung erfährt, wenn die Oberflächenbeschaffenheit geändert wird. Derartige Versuche sind, soviel ich weiss, bisher beim Steinsalz noch nicht vorgenommen worden. Beim Platin hat Magnus[3]) nachgewiesen, dass die Oberflächenbeschaffenheit zwar auf die Quantität der ausgestrahlten Wärme einen Einfluss hat, dass aber das Verhältniss der von einer absorbirenden Platte durchgelassenen Strahlung zur Gesammtstrahlung

1) Rubens u. Nichols, Wied. Ann. **60.** p. 418. 1897.
2) Magnus, Pogg. Ann. **139.** p. 558. 1870.
3) Magnus, Pogg. Ann. **124.** p. 476. 1865.

trotzdem denselben Werth ergiebt.[1]) Die Versuche wurden von ihm in der Weise angestellt, dass zuerst die Emission der glatten polirten Platte, darauf diejenige nach Mattirung untersucht wurde.

In gleicher Weise verfuhr auch ich beim Steinsalz. Das Mattiren der Oberfläche geschah auf feinstem Schmirgelpapier, doch wurden die Platten nachher von anhaftenden Staubtheilchen mittels Flanell- und Seidenlappen befreit. Es war ferner dafür Sorge getragen, dass die Bedingungen in beiden Fällen die gleichen waren. Nach dem Mattiren war die Oberfläche der Platte zwar noch glatt, aber nicht mehr durchsichtig, sondern nur durchscheinend.

In nachfolgender Tabelle sind die Resultate enthalten, wie sie sich bei einem Versuche mit einer 3 mm dicken emittirenden Platte ergaben, wenn eine ebenso dicke Platte absorbirte. Die Temperatur betrug 46° C.

Tabelle VII.

	Galvanischer Ausschlag bei directen Strahlen	Galvanischer Ausschlag nach Absorption	Verhältniss
Platte polirt	119,5	39,45	32,9
Platte mattirt	118,85	39,7	33,36

Die Zahlen sind die Mittel aus zehn Beobachtungen. Die Werthe der directen Strahlung, sowie der nach Absorption restirenden weichen nur unerheblich voneinander ab. Auf das procentische Verhältniss macht sich dies schon etwas bemerkbar, doch dürfte auch hier die Abweichung die zulässige Grenze nicht überschreiten.

Es geht also aus obigem hervor, dass die Oberflächenbeschaffenheit weder auf die Qualität noch auf Quantität der ausgestrahlten Wärme einen Einfluss hat. Praktisch wird man es stets vorziehen, polirte Platten zum Strahlen zu verwenden, weil man geringe Verunreinigungen der strahlenden Oberfläche auf polirten Platten leichter als auf mattirten wahrnehmen, und sich so vor Versuchsfehlern schützen kann.

1) Eine Ausnahme macht der Alaun, welcher die Wärme des platinirten Platins schlechter hindurchlässt, als die des glatten Platins.

Die Strahlen des umgeschmolzenen Chlornatriums.

Die gute Durchlässigkeit des Steinsalzes für die meisten Wärmearten wird vielfach seiner chemischen Zusammensetzung zugeschrieben. Da die gleichen Erscheinungen wie am Steinsalz auch bei vielen Verbindungen der Halogene mit einwerthigen Elementen im grösseren oder geringeren Maasse beobachtet werden, so scheint wohl die Annahme berechtigt, dass die gute Diathermansie dieser Körper in erster Linie ihrer chemischen Zusammensetzung zu verdanken ist, weniger aber ihrer mechanischen Beschaffenheit. Hierfür könnte wohl auch der Umstand sprechen, dass gegossene Platten aus Chlor- und Bromsilber, wie solche Magnus[1]) bei seinen Versuchen benutzte, dem Steinsalz in ihrem Verhalten durchaus ähnlich sind.

Da nun das Steinsalz an dem Uebelstande leidet, dass es stets Wasser, wenn auch nur in geringen Mengen, enthält; wodurch die von ihm ausgestrahlte Wärme mindestens zweierlei Art ist, so schien es möglich, dass man sich in der Weise ganz reine Steinsalzwärme verschaffen könnte, dass man Platten aus gegossenem chemisch reinen Chlornatrium zum Strahlen benutzte.

Zu diesem Zweck wurde Chlornatrium puriss. in einer Platinschale mit Hülfe zweier Gebläse geschmolzen und auf ein reines Platinblech gegossen, dessen Ränder zu einem Kasten umgebogen waren. Ich hoffe in ähnlicher Weise, wie dies Schulz-Sellack[2]) beim Chlorsilber gethan hat, durch langsames Abkühlen der geschmolzenen Masse gute, einigermaassen cohärente Platten zu erhalten, welche frei von Sprüngen wären. Dies bestätigte sich jedoch nicht. Dagegen lieferte das entgegengesetzte Verfahren, die Schmelze schnell abzukühlen, brauchbare Platten. Der einzige Uebelstand, den auch diese Platten besassen, bestand darin, dass ihre Oberfläche gewölbt war. Die Dicke der Platten betrug im Mittel kaum 3 mm.

Diese Platten wurden bei verschiedenen Temperaturen zum Strahlen gebracht und die Absorption ihrer Wärme durch

1) Magnus, Pogg. Ann. **139.** p. 451. 1870.
2) Schulz-Sellack, Pogg. Ann. **139.** p. 440. 1870.

3 mm dickes Steinsalz untersucht, es war dieselbe Platte, welche schon zu allen früheren Versuchen gedient hatte. Die Resultate waren höchst überraschend. Die Wärme, welche das gegossene Chlornatrium ausstrahlt, ist nicht nur viel intensiver als die einer zwei- bis dreimal so dicken Steinsalzplatte, sondern seine Durchlässigkeit ist auch eine ganz andere. Von der Wärme, welche eine solche Platte bei 35° C. ausstrahlte, gingen durch die absorbirende Platte 78 Proc. hindurch. Wurde die Temperatur auf 50° C. gebracht, so nahm die Durchlässigkeit auf 81,3 Proc. zu.

Um sicher zu gehen wurden die Versuche nochmals mit einer zweiten Platte aus anderem Chlornatrium purissimum wiederholt, welches umkrystallisirt war. Es konnte jedoch keine Abweichung constatirt werden. Man erhielt nicht nur dieselben Werthe der Durchlässigkeit, sondern auch die Galvanometerausschläge, welche beide Platten beim Strahlen auf das Bolometer ergaben, waren genau die gleichen. Da eine fremde Strahlung nicht vorhanden war, so blieb kein Zweifel darüber, dass das gegossene Chlornatrium wesentlich andere Eigenschaften besitzt als das krystallisirte Steinsalz.

Gegossene Platten aus Chlorkalium, welches im krystallisirten Zustande, als Sylvin, bei 150° C. nach Magnus Wärme aussendet, von welcher 61 Proc. durch eine 2 mm dicke Platte aus Steinsalz hindurchgehen, zeigten ein ähnliches Verhalten wie die gegossenen Chlornatriumplatten. Von ihrer Wärme bei 30° C. liess die 3 mm dicke Platte 73,3 Proc. hindurch, bei 50° C. waren es sogar 76,6 Proc.

Dieselben Ergebnisse, welche beim gegossenen Chlornatrium erhalten wurden, müssten sich auch beim Steinsalz wiederfinden, wenn dieses in gleicher Weise geschmolzen und gegossen wird. Eine 8 mm dicke Platte aus reinem Steinsalz wurde bezüglich der Wärme, welche sie bei 50° C. ausstrahlt, untersucht. Durch die 3 mm dicke Platte gingen bei dieser Temperatur 38,3 Proc. Hierauf wurde die Platte umgeschmolzen und die Schmelze wie in der früheren Weise auf Platin gegossen und schnell abgekühlt. Die Platte war jetzt ein Drittel so dick wie die ursprüngliche Krystallplatte, aber sie strahlte schon bei einer Temperatur von 35° C. mehr Wärme aus, als im früheren Zustande, auch wurden von der

gleichen absorbirenden Platte statt der 38,3 Proc. bei 50° C. jetzt 80,7 Proc. hindurchgelassen.

Die Durchlässigkeiten gegossener Platten mit denen vom krystallisirten Steinsalz zu vergleichen war nicht möglich, da dieselben theils wegen ihrer inneren, theils wegen ihrer äusseren Beschaffenheit die auffallende Strahlung zerstreuten.

Einen Schluss aus den zuletzt mitgetheilten Thatsachen zu ziehen, unterlasse ich daher vorerst.

Zum Schlusse erlaube ich mir noch meinem hochverehrten Lehrer, Hrn. Prof. Dr. F. Braun, auf dessen Anregung die vorliegende Untersuchung angestellt wurde, auch an dieser Stelle für die werthvollen Rathschläge, welche er mir zu Theil werden liess, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Strassburg i. E., Phys. Inst. d. Univ., Juli 1897.

(Eingegangen 22. Januar 1898.)

2. *Die Ueberführungszahlen von Zn- und Cd-Salzen in sehr verdünnten Lösungen; von G. Kümmell.*

Ueberführungszahlen in sehr verdünnten Lösungen sind noch wenig bestimmt worden. Ausser den Untersuchungen von Loeb und Nernst[1]) über die Silbersalze gehen alle über diesen Gegenstand gemachten Arbeiten nur bis zu einer Verdünnung von höchstens 0,03-normal herab. Für die meisten Salze ist diese Verdünnung ja auch ausreichend, da die Dissociation in einfacher Weise vor sich geht und somit schon bei dieser Concentration der Grenzwerth der Ueberführungszahl erreicht wird.

Anders aber wenn in der Lösung Ionencomplexe auftreten. Deren Dissociation ist erst bei ziemlich grosser Verdünnung zu erwarten und die Ueberführungszahl wird demnach solange veränderlich bleiben bis diese Complexe zerfallen sind.

Von besonderem Interesse sind in dieser Beziehung die Zn- und Cd-Salze, deren Neigung Ionencomplexe zu bilden ja bekannt ist. Ueber einige Zn- und Cd-Salze liegen ausser den klassischen Arbeiten von Hittorf[2]) noch Bestimmungen von Bein[3]) vor, da diese aber nur bis zur einer Verdünnung von 0,05-normal herabgehen, erschien es zweckmässig zu untersuchen, ob die von ihnen angegebenen Zahlen bereits den Grenzwerth der Ueberführungszahlen darstellen.

Es soll im Folgenden gezeigt werden, dass bei den meisten dieser Salze der Grenzwerth erst bei grösserer Verdünnung erreicht wird.

Bevor ich zur Bestimmung der Ueberführungszahlen schreiten konnte, musste ein anderer Punkt klar gelegt werden.

1) Loeb u. Nernst, Zeitschr. f. physik. Chem. (2) **12**. p. 948—967. 1888.
2) Hittorf, Pogg. Ann. **106**. p. 337—411 u. p. 513—586.
3) Bein, Wied. Ann. **46**. p. 28—70. 1892.

Wenn wir nämlich die einigermaassen verdünnte Lösung eines Cd- oder Zn-Salzes der Electrolyse unterwerfen, so fällt es auf, dass sich an der Kathode entweder nur oder doch zur überwiegenden Menge Wasserstoff und Hydroxyd abscheidet. Ostwald[1]) weist zur Erklärung dieser Erscheinung auf den Einfluss der Stromdichte hin, indem zwar bei geringer Stromdichte Wasserstoff abgeschieden und Hydroxyd gebildet würde, aber schon mässig höhere Stromdichten genügten, um die Abscheidung von Metall in den Vordergrund treten zu lassen. Le Blanc[2]) erklärt bei geringen electromotorischen Kräften die Erscheinung aus dem Zersetzungspunkt, indem erst oberhalb dieses Punktes Metallabscheidung stattfindet. Aber wenn wir diese Erklärung für kleine Stromstärken gelten lassen, so verliert sie ihre Geltung bei grossen electromotorischen Kräften. Saxén[3]) findet bei einem von 35 Daniells gelieferten Strom in einer $^1/_4$ proc. $ZnSO_4$-Lösung eine sehr bedeutende Abscheidung von $Zn(OH)_2$.

Die Ursachen der Hydroxydabscheidung musste ich zunächst feststellen und somit untersuchen, ob bei grosser Verdünnung

I. die Dissociation des Wassers einen merklichen Einfluss hat,

und damit aufs engste verbunden

II. ob die Metallabscheidung dem Faraday'schen Gesetze folgt.

Da sich, wie ich im Folgenden zeigen werde, die Haloidverbindungen von den Sulfaten abweichend verhalten, gehe ich zunächst zur Besprechung der

Haloidverbindungen

von Zn und Cd über.

Betrachten wir den Verlauf der Erscheinung, wie er sich in einer Lösung von etwa $^1/_{50}$-normal eines dieser Salze in gewöhnlichem destillirten Wasser in einem **U**-Rohr abspielt. An der Kathode, wenn dieselbe aus Platin besteht, scheidet sich bei einer electromotorischen Kraft von 30—40 Volt zuerst Metall in dünnen Fäden aus. Diese Fäden, welche nach unten

1) Ostwald, Chemie (1) **2.** p. 996. 1893.
2) Le Blanc, Zeitschr. f. physik. Chem. **12.** p. 333—358. 1888.
3) Saxén, Wied. Ann. **47.** p. 46—48. 1892.

hin sich verlängern, reissen durch ihr eigenes Gewicht ab, wachsen dann wohl auch anfangs von neuem, schliesslich tritt aber ein Punkt ein, wo dies nicht mehr der Fall ist, sondern sich an der Kathode nur Hydroxyd unter gleichzeitiger Entwickelung von Wasserstoff bildet. Es fiel mir auf, dass dieser Punkt früher oder später eintritt nach der Güte des verwendeten destillirten Wassers, und angeregt durch die Arbeit F. Kohlrausch's[1]) über die Löslichkeit von Gläsern kam mir der Gedanke, dass wir in der Löslichkeit des Glases die Ursache der Hydroxydbildung zu suchen hätten. In der That zeigt sich die Bildung von Hydroxyd schneller oder langsamer, je nachdem das destillirte Wasser länger oder kürzer in Glasgefässen gestanden hat und mit solchem, welches länger als acht Tage in einer gewöhnlichen Glasflasche gestanden hatte, erhielt ich gleich von Anfang an nur Hydroxydbildung. Mit ganz frischem destillirten Wasser konnte ich in $^1/_{50}$-normaler $CdCl_2$-Lösung keine Abscheidung von Hydroxyd beobachten. Fügte ich aber zu dieser Lösung ein paar Tropfen einer gleich concentrirten eines ganz beliebigen Alkalisalzes, so bildete sich sofort Hydroxyd und Wasserstoff. Es ist ja auch gar nichts anderes zu erwarten, denn das freie Alkali sammelt sich an der Kathode an und die ankommenden Cadmiumionen treffen jetzt nicht mehr auf das Platin der Kathode, sondern auf eine Lösung des freien Alkalis und können also nur als Hydroxyd zur Abscheidung gelangen. Andererseits, wenn ich einige Tropfen freier Säure zu der obigen $CdCl_2$-Lösung hinzufügte, erhielt ich wohl Wasserstoff, aber kein Hydroxyd, sondern reines Metall. Dass die Menge des oben zugefügten Alkalisalzes einigermaassen der aufgelösten Glasmenge entspricht, möge folgende angenäherte Rechnung beweisen: Die Lösung war in einer $^1/_2$-Literflasche aus Gehlberger Glas bereitet und hatte acht Tage darin gestanden; während dieser Zeit hatte sie etwa jeden Tag nach Kohlrausch's Rechnung $^1/_{10}$ mg Glassubstanz aufgelöst, also in runder Summe im ganzen 1 mg. Von dieser aufgelösten Menge käme also auf die zum Versuche benutzten 100 ccm $^1/_5$ mg. Zu den im zweiten Versuche benutzten 100 ccm frischer $CdCl_2$-Lösung hatte ich etwa $^1/_5$ ccm einer $^1/_{50}$-normalen NaCl-

1) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 44. p. 577—622. 1891.
2) F. Kohlrausch, l. c. p. 619.

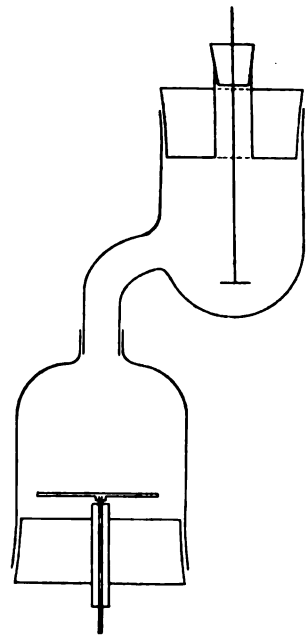
Lösung hinzugefügt. $^1/_5$ ccm enthält davon 0,23 mg NaCl, also annähernd die gleiche Menge wie oben. Es ist also in dem Alkalischwerden der Kathodenlösung die Hauptursache der Hydroxydbildung zu suchen.

Bei Anwendung ganz frischen destillirten Wassers lässt sich noch etwa bei einer $^1/_{100}$-normalen Lösung reine Metallabscheidung erhalten, will man noch weiter verdünnen, so sind ganz besondere Vorsichtsmaassregeln nöthig, um keine Hydroxydbildung zu bekommen. Vor allem sind die gelösten Gase, hauptsächlich der Sauerstoff der Luft, von Einfluss; diese lassen sich durch Auskochen entfernen. Aber auch eine Einwirkung des Metalls der Kathode macht sich bemerklich. Wenn diese nämlich aus Platin oder Nickel bestand, so bildete sich viel leichter Hydroxyd, als wenn ich eine solche aus Cd, Zn oder Cu anwendete. Nun sind aber Pt und Ni dafür bekannt, dass sie besonders gern Gase aufsaugen und der Gedanke lag nahe, dass der von der Kathode aus der Luft aufgenommene Sauerstoff die Ursache sein könnte. Deshalb entwickelte ich an einer Pt-Electrode zwölf Stunden lang in verdünnter Schwefelsäure Wasserstoff und brachte sie, nachdem ich sie mit der zu untersuchenden Lösung von Cd- oder Zn-Salz abgespült hatte, ohne sie an der Luft trocken werden zu lassen, in die Lösung hinein. Ich erhielt jetzt selbst bei $^1/_{500}$-normaler Lösung anfangs nur Metall; erst wenn der Strom mehrere Stunden hindurchgegangen war, bildete sich auch Hydroxyd. Wahrscheinlich tritt also der Sauerstoff, sowohl der in der Lösung enthaltene als auch der von der Kathode aufgenommene, als negatives Ion auf.

Jedenfalls zeigen diese Versuche, dass die Ursache der Hydroxydbildung anderswo zu suchen ist, als in einer primären Wasserzersetzung. Es ist ja auch die Menge des abgeschiedenen Wasserstoffs zu gross, als dass sie sich durch die im Verhältnisse zu den Ionen des Metallsalzes immer noch äusserst kleine Anzahl der Wasserstoffionen des dissociirten Wassers erklären liesse. Wäre dies der Fall, so würde der Strom sich zwischen den Ionen des dissociirten Wassers und den Ionen des Metallsalzes theilen; wir würden also eine geringere Menge Metall abgeschieden bekommen, als wie dem Faraday'schen Gesetze entspräche.

Damit sind wir bei Punkt 2 angelangt. Sehen wir zu, ob sich eine Differenz zeigt zwischen der Menge des abgeschiedenen Metalles, sei es nun in Form reinen Metalles oder gemischt mit Hydroxyd, und dem, welches sich berechnen lässt aus einen im gleichen Stromkreise eingeschalteten Silbervoltameter.

Für einigermaassen concentrirte Lösungen hat Hittorf bereits diese Untersuchung angestellt und nachgewiesen, dass die Metallabscheidung genau die nach dem Silbervoltameter berechnete ist. Die Untersuchung für die verdünnteren Lösungen nahm ich in demselben Gefäss vor, in dem ich die Ueberführungszahl bestimmte. Es hatte die Form beistehender Figur. Die beiden Gefässe, von denen das obere die Kathode, das untere die Anode enthielt, waren verschlossen mit Kautschukstöpseln, durch deren Durchbohrungen die Electroden hindurchgingen.



Die Anode war zum Abschrauben eingerichtet, sie bestand aus chemisch reinem Cd oder Zn. Die Kathode bestand aus Pt, sie war bis auf die Endfläche mit Schellack überzogen. Die beiden Gefässe verband ein Rohr, welches in das untere Gefäss mit Hülfe eines Schliffes dicht einpasste. Dies Rohr war am oberen Gefäss seitlich angeschmolzen, damit das herunterfallende Metall den Verlauf der Electrolyse nicht stören konnte. Ich füllte das Rohr mit fest zusammengedrückter chemisch reiner Baumwolle an und erreichte damit den Vortheil, die Flüssigkeit direct durch dieselbe filtriren zu können. Das an der Kathode ausgeschiedene Metall oder Hydroxyd sammelte sich über der Baumwolle an, wenn ich durch Oeffnen des kleinen obersten Stöpsels die Lösung auslaufen liess und ich konnte es auswaschen, ohne es noch in ein anderes Gefäss bringen zu müssen, was bei der geringen

Menge desselben zur Vermeidung von Verlusten besonders günstig war.

Die Bestimmung des an der Kathode ausgeschiedenen Metalls geschah in der Weise, dass ich es nach sorgfältigem Auswaschen in sehr verdünnter Salpetersäure löste, mit einer entsprechenden Menge Schwefelsäure zur Trockene eindampfte und aus heisser Lösung mit Na_2CO_3 als kohlensaures Salz fällte. Dies kohlensaure Salz bestimmte ich dann nach Auflösen in einer gemessenen Menge $^1/_{10}$-Normalsalzsäure durch Titration mit $^1/_{10}$-Normalnatronlauge, indem ich Methylorange als Indicator benutzte. War die Menge des ausgeschiedenen Metalls sehr gering, so verfuhr ich in der Weise, dass ich das wie oben zur Trockene eingedampfte Salz in ein 50 ccm-Maassfläschchen brachte, unter Zusatz von Methylorange genau neutralisirte und aus heisser Lösung mit einer überschüssigen gemessenen Menge von Na_2CO_3-Lösung von genau bekanntem Gehalte ausfällte, nach dem Erkalten zur Marke auffüllte, längere Zeit stehen liess, filtrirte und in einem gemessenen Theile des Filtrats den Ueberschuss von Na_2CO_3 zurücktitrirte. Wenn ich immer den gleichen Farbenton des Methylorange beobachtete wie beim Neutralisiren, so waren die Resultate, wie ich mich an einer abgewogenen Menge metallischen Cadmiums oder Zinks überzeugte, das ich in gleicher Weise behandelte, genau.

Das in den Stromkreis eingeschaltete Silbervoltameter wurde mit 20proc. Silbernitratlösung beschickt, die ich immer erst unter der Luftpumpe auskochte. Nach dem Versuche wurde der als Voltameter dienende Pt-Tiegel mit dem anhaftenden Silber erst ausgewaschen und dann noch ausgekocht, um jede Spur von Silbernitrat zu entfernen.

Die Spannung betrug etwa 40 Volt, die Stromstärke schwankte je nach der Verdünnung zwischen 3 und $0{,}7 \times 10^{-3}$ Ampères.

In den folgenden Tabellen stelle ich die erhaltenen Resultate zusammen:

	Concentration	Milligramm Zn: Berechnet nach dem Voltameter	Milligramm Zn: Ausgeschieden an der Kathode	Milligramm Zn: Verlust der Anode	Mittlere Differenz des ausgeschiedenen Zn gegen das berechnete
$^1/_2$ $ZnCl_2$	0,01	31,62	33,7	31,0	+ 2,2 Proc.
	0,01*	36,74	37,4	35,7	
	0,005	18,05	17,6	17,0	
	0,0025	11,54	11,5	11,1	
$^1/_2$ $ZnBr_2$	0,01	36,83	37,3	35,5	+ 1,9 Proc.
	0,005	18,54	19,0	18,2	
	0,0025	10,82	11,2	9,8	
$^1/_2$ ZnJ_2	0,01	41,99	41,6	42,0	− 1 Proc.
	0,005	16,43	16,1	16,2	
	0,0025	10,13	10,1	9,5	

	Concentration	Milligramm Cd: Berechnet nach dem Voltameter	Milligramm Cd: Ausgeschieden an der Kathode	Milligramm Cd: Verlust der Anode	Mittlere Differenz des ausgeschiedenen Cd gegen das berechnete
$^1/_2$ $CdCl_2$	0,01	78,5	75,6	75,9	− 1,7 Proc.
	0,005	42,1	41,4	41,8	
	0,0025	24,4	25,1	24,6	
$^1/_2$ $CdBr_2$	0,01	82,4	82,0	82,1	+ 0,4 Proc.
	0,005	39,4	40,0	39,0	
	0,0025	23,9	24,1	24,3	
$^1/_2$ CdJ_2	0,01	73,8	72,8	70,7	− 0,6 Proc.
	0,005	41,4	40,5	39,1	
	0,0025	21,9	23,0	21,1	

Betrachten wir, wie sich das ausgeschiedene Metall gegen das berechnete verhält, so finden wir keine grösseren Differenzen und die Summen der Werthe für jedes Salz nähern sich sehr einander.

Um zu sehen, welchen Einfluss längere Zeit gestandenes destillirtes Wasser ausübe, benutzte ich bei einem Versuche mit

$ZnCl_2$ in 0,01-normaler Lösung (derselbe ist in der Tabelle mit einem Sternchen versehen) solches destillirtes Wasser, welches in einer gewöhnlichen Glasflasche acht Tage gestanden hatte. An der Kathode erhielt ich nur Hydroxyd, darin Zn 37,4 mg gegen 36,7 mg aus dem Voltameter berechnete, also innerhalb der Fehlergrenzen des Versuches die gleiche Menge. Freilich lässt sich bei der geringen Menge des gefundenen Metalles ein sicherer Schluss nicht ziehen, immerhin aber glaube ich nachgewiesen zu haben, dass, wenn ein Einfluss des dissociirten Wassers wirklich vorhanden ist, er jedenfalls viel kleiner ist als der, den die gelöste Glassubstanz ausübt.

Ich habe jedesmal auch das Gewicht der Anode vor und nach dem Versuche bestimmt, zum Theil fand ich recht erhebliche Differenzen gegen das Voltameter. Wenn dies der Fall war, so war die Anode stark oxydirt, wahrscheinlich während des Trocknens. Entfernte ich das Oxyd durch Auflösen in stark verdünnter H_2SO_4 und zog die Menge des Sauerstoffs des gelösten Oxydes in Rechnung, so konnte ich genügende Uebereinstimmung mit Voltameter und abgeschiedenem Metall beobachten. Wir können also den Schluss ziehen, dass bei diesen Verdünnungen der electrolytische Process glatt und ohne Nebenproducte vor sich geht.

Somit konnte ich also zur Bestimmung der Ueberführungszahlen schreiten. Ich nahm die Untersuchung in dem oben beschriebenen Gefäss vor, indem ich auch hier das seitlich am Kathodengefäss angebrachte Rohr mit reiner Baumwolle füllte. Ich konnte dann die beiden Gefässe, die keine Luftblasen mehr enthalten durften und dicht verschlossen waren, voneinander trennen, ohne einen Tropfen Flüssigkeit zu verlieren, da die Baumwolle gewissermaassen eine poröse Wand darstellte, ohne deren Nachtheile zu haben, indem die in ihr enthaltene Salzmenge durch Auswaschen leicht zu bestimmen war. Der Inhalt der Gefässe betrug etwa 115 ccm beim oberen, 160 ccm beim unteren. Genau bestimmte ich ihn bei jedem Versuche in der Weise, dass ich das Gefäss mit der Lösung wog und dann deren specifisches Gewicht bestimmte. Der durch die Auflösung des Metalles an der Anode und Ausscheidung an der Kathode bewirkte Fehler konnte vernachlässigt werden, da er nur etwa $^1/_{100}$ ccm Differenz ausmachte.

Die verwendeten Salze waren von Kahlbaum in Berlin bezogen und liessen an Reinheit nichts zu wünschen übrig. Ich habe sämmtliche verwendeten Salze der Analyse unterworfen und konnte Verunreinigungen nicht entdecken. Die Zn-Salze freilich enthielten kleine Beimengungen von basischem Salze, das, da es in Wasser unlöslich ist, nach dem Filtriren zurückblieb. Um von den Salzen, die ich ihrer hygroskopischen Beschaffenheit wegen nicht umkrystallisiren konnte, neutrale Lösungen zu erhalten, verfuhr ich folgendermaassen: Ich stellte mir eine ungefähr $^1/_{20}$-Normallösung her und liess längere Zeit den electrischen Strom hindurchgehen, wobei die Electroden aus dem chemisch reinen Metall des betreffenden Salzes bestanden. Von Zeit zu Zeit kehrte ich den Strom um, sodass sich das an der Kathode gebildete Metall jedesmal wieder auflöste. Wenn ich dann nach dem Filtriren diese Lösung der Analyse unterwarf, so zeigte sich, dass es eine ganz neutrale Lösung des betreffenden Salzes war, ohne jede Spur von freiem Chlor, Brom oder Jod. Ich konnte durch Verdünnen mir leicht die zur Untersuchung gewünschte Concentration herstellen.

Ich habe jedesmal in drei verschiedenen Concentrationen den Versuch angestellt, etwa $^1/_{100}$-, $^1/_{200}$- und $^1/_{400}$-normal. Weiter herunterzugehen mit der Verdünnung schien mir nicht rathsam, da mit der Verdünnung natürlich auch die Fehler der Analyse wachsen müssen; ich hätte also, um diese einigermaassen zu vermeiden, zu grosse Flüssigkeitsmengen anwenden müssen.

Da die Lösungen vor und, wie es schon Hittorf nachgewiesen hat, auch nach der Electrolyse vollkommen neutral sind, so genügt zur Bestimmung des Salzgehaltes eine quantitative Feststellung des Halogens. Ich habe bei einigen Versuchen auch noch das Metall bestimmt, ohne jedoch eine Differenz finden zu können. Die Analyse führte ich durch Titration mit $^1/_{50}$- und $^1/_{100}$-Normalsilbernitrallösung aus, indem ich bei Chlor- und Bromsalz chromsaures Kali als Indicator benutzte. Bei Jodsalz ist der Farbenumschlag wegen der Eigenfärbung des Jodsilbers nicht deutlich, ich benutzte deshalb Jodstärke als Indicator, indem ich von einer Lösung derselben von genau bestimmtem Gehalt 1 ccm hinzufügte, den ich dann bei der Rechnung in Abzug brachte.

Die Cd-Salze zeigten noch den besonderen Vortheil, dass sie sich in dieser Verdünnung direct titriren liessen, während bei den Zn-Salzen erst die Umwandlung in Na-Salz nöthig war. Da ich jedesmal das obere und das untere Gefäss der Analyse unterwarf, hatte ich ein Maass für die Brauchbarkeit des Versuches, indem Verlust des oberen und Gewinn des unteren Gefässes gleich sein mussten. Die Versuche, bei denen sich grössere Differenzen zeigten, habe ich nicht zur Berechnung gezogen und auch nicht in den folgenden Tabellen aufgeführt.

Die Versuchsdauer schwankte zwischen 12 und 24 Stunden; den Strom lieferten bei einigen Versuchen 30 Leclanché-elemente mit etwa 40 Volt Spannung, bei anderen Accumulatoren mit 60 Volt. Ein eingeschaltetes Torsionsgalvanometer zeigte die Stromstärke an, die zwischen den obengenannten Werthen von $0{,}7 \times 10^{-3}$ bis 3×10^{-3} Amp. schwankte. Mittels des Galvanometers hatte ich einen genauen Ueberblick über den Verlauf des electrolytischen Processes. Es macht nämlich der Verlauf den Eindruck, als ob die Lösung immer ihren ganzen Gehalt an Salz verliert und dann in die Höhe steigt. Solange nun noch salzhaltige Lösung oberhalb der Kathode vorhanden ist, bleibt die Stromstärke ziemlich constant; ist aber diese zersetzt, so bildet sich auch unterhalb der Kathode salzfreies Wasser und die Stromstärke sinkt binnen ganz kurzer Zeit auf den 10. bis 20. Theil ihres früheren Betrages. Wenn ich jetzt unterbrach, so konnte ich sicher sein, dass der mittlere Theil der Lösung an Salzgehalt noch unverändert derselbe war, wie vor Beginn des Versuches. Ich überzeugte mich übrigens bei jedem Versuche hiervon dadurch, dass ich die oberen 25 ccm des unteren Gefässes sorgfältig heraus pipettirte und der Analyse unterwarf. Bei Beobachtung des oben gesagten fand ich niemals eine Concentrationsänderung vor.

Zur Berechnung diente die Menge des im Silbervoltameter ausgeschiedenen Silbers, die ja, wie oben bewiesen, genau das Aequivalent des Metalles geben muss.

In folgenden Tabellen sind die Ergebnisse meiner Versuche niedergelegt:

$\frac{1}{2}$ $ZnCl_2$.

$\frac{m}{100}$ im Liter	Versuchsdauer in Stunden	Oberes Gefäss enthielt ccm	Milligramm Cl vor der Electrolyse	Milligramm Cl nach der Electrolyse	Differenz	Unteres Gefäss enthielt ccm	Milligramm Cl vor der Electrolyten	Milligramm Cl nach der Electrolyten	Differenz	Milligramm Zn berechnet nach dem Voltameter	n Cl
1,026	$10\frac{1}{2}$	112,7	40,9	20,2	−20,7	166,9	60,6	82,1	+21,5	31,62	0,612
1,024*	$12\frac{1}{2}$	112,3	40,7	16,4	−24,3	166,8	60,4	84,2	+23,6	36,74	0,596
0,518	$12\frac{1}{4}$	111,1	20,4	7,85	−12,55	167,7	30,7	42,6	+11,9	18,05	0,621
0,264	$14\frac{1}{2}$	112,1	10,5	3,2	− 7,3	165,5	15,45	22,83	+ 7,4	11,54	0,583

Mittel von n Cl = 0,603.

$\frac{1}{2}$ $ZnBr_2$.

$\frac{m}{100}$ im Liter	Versuchsdauer in Stunden	Oberes Gefäss enthielt ccm	Milligramm Br vor der Electrolyse	Milligramm Br nach der Electrolyse	Differenz	Unteres Gefäss enthielt ccm	Milligramm Br vor der Electrolyse	Milligramm Br nach der Electrolyse	Differenz	Milligramm Zn berechnet nach dem Voltameter	n Br
1,08	13	110,5	90,8	35,7	−55,1	166,1	136,5	191,1	+54,6	36,83	0,607
0,530	$13\frac{1}{4}$	110,6	46,7	18,8	−27,9	162,5	68,7	95,9	+27,2	18,54	0,609
0,272	14	110,1	23,9	8,5	−15,4	159,7	34,6	50,2	+15,5	10,82	0,584

Mittel von n Br = 0,600.

$\frac{1}{2}ZnJ_2$.

$\frac{m}{100}$ im Liter	Versuchsdauer in Stunden	Oberes Gefäss enthielt				Unteres Gefäss enthielt				Milligramm Zn berechnet nach dem Voltameter	n J
		ccm	Milligramm J			ccm	Milligramm J				
			vor der Electrolyse	nach der Electrolyse	Differenz		vor der Electrolyse	nach der Electrolyse	Differenz		
0,976	15	111,4	138,7	39,2	−99,5	162,5	202,3	301,5	+99,2	41,99	0,602
0,488	$11^1/_4$	113,3	70,5	32,9	−37,6	164	102,1	140,1	+38,0	16,43	0,586
0,248	$13^3/_4$	113,8	36,0	13,3	−22,7	166,7	52,7	76,1	+23,4	10,13	0,579

Mittel von n J = 0,589.

$\frac{1}{2}CdCl_2$.

$\frac{m}{100}$ im Liter	Versuchsdauer in Stunden	Oberes Gefäss enthielt				Unteres Gefäss enthielt				Milligramm Cd berechnet nach dem Voltameter	n Cl
		ccm	Milligramm Cl			ccm	Milligramm Cl				
			vor der Electrolyse	nach der Electrolyse	Differenz		vor der Electrolyse	nach der Electrolyse	Differenz		
1,08	$18^3/_4$	105	40,1	11,9	−28,2	156,5	59,8	87,6	+27,8	78,5	0,565
0,556	17	113,8	22,4	6,7	−15,7	161,7	31,8	47,0	+15,2	42,1	0,581
0,282	19	113	11,3	2,2	− 9,1	163,4	16,3	25,1	+ 8,8	24,4	0,581

Mittel von n Cl = 0,576.

$\frac{1}{2}$ $CdBr_2$.

$\frac{m}{100}$ im Liter	Versuchsdauer in Stunden	Oberes Gefäss enthielt: ccm	Oberes Gefäss enthielt: Milligramm Br vor der Electrolyse	Oberes Gefäss enthielt: Milligramm Br nach der Electrolyse	Oberes Gefäss enthielt: Milligramm Br Differenz	Unteres Gefäss enthielt: ccm	Unteres Gefäss enthielt: Milligramm Br vor der Electrolyse	Unteres Gefäss enthielt: Milligramm Br nach der Electrolyse	Unteres Gefäss enthielt: Milligramm Br Differenz	Milligramm Br berechnet nach dem Voltameter	n Br
1,01	20,0	113	91,0	23,0	−68,0	160,3	129,1	196,6	+67,5	82,4	0,575
0,510	17	110,7	45,0	12,6	−32,4	163,2	66,4	98,4	+32,0	39,4	0,585
0,260	20	114,4	23,7	3,7	−20,0	163,2	33,8	54,1	+20,3	23,9	0,593

Mittel n Br = 0,584.

$\frac{1}{2}$ CdJ_2.

$\frac{m}{100}$ im Liter	Versuchsdauer in Stunden	Oberes Gefäss enthielt: ccm	Oberes Gefäss enthielt: Milligramm J vor der Electrolyse	Oberes Gefäss enthielt: Milligramm J nach der Electrolyse	Oberes Gefäss enthielt: Milligramm J Differenz	Unteres Gefäss enthielt: ccm	Unteres Gefäss enthielt: Milligramm J vor der Electrolyse	Unteres Gefäss enthielt: Milligramm J nach der Electrolyse	Unteres Gefäss enthielt: Milligramm J Differenz	Milligramm Cd berechnet nach dem Voltameter	n J
0,99	12	113,7	140,3	48,2	−92,1	162,6	205,3	300,0	+94,7	73,8	0,554
0,53	24	115,0	77,7	23,6	−54,1	163,6	110,6	162,7	+52,1	41,4	0,561
0,50	17	110,5	70,5	24,2	−46,3	159,9	102,0	149,3	+47,3	37,7	0,548
0,252	23	113,3	36,4	8,3	−28,1	160,7	51,6	78,6	+27,0	21.9	0,550

Mittel n J = 0,552.

Die Ueberführungszahlen zeigen bei jedem Salz mehr oder minder grosse Differenz in den einzelnen Versuchen, die Verschiedenheiten sind jedoch nicht grösser, wie sie andere Beobachter auch gefunden haben. Ein Einfluss der Concentration liess sich bei diesen Versuchen nicht erkennen, ich berechne deshalb bei jedem Salz den Mittelwerth aus allen Versuchen. Die letzte Decimalstelle macht keinen Anspruch auf Richtigkeit, mit der zweiten glaube ich der Wahrheit ziemlich nahe gekommen zu sein.

Meine Zahlen weichen von den Hittorf'schen bedeutend ab; aber von den Bein'schen[1]) Zahlen stimmt der Werth für $CdCl_2$ $n\,Cl = 0{,}57$ mit dem meinigen 0,58 sehr gut überein, für CdJ_2 zeigte sich grössere Abweichung.

Inwieweit meine Zahlen der Wahrheit nahekommen, werden wir sehen, wenn wir dieselben auf andere Weise zu bestimmen suchen.

Betrachten wir Concentrationsketten von der Form:

I. $Zn - ZnCl_2\,0{,}1 - ZnCl_2\,0{,}01 - Zn$

und

II. $Hg - HgCl - ZnCl_2\,0{,}1 - ZnCl_2\,0{,}01 - HgCl - Hg.$

Nach Helmholtz[2]) ist die Potentialdifferenz einer Concentrationskette, vorausgesetzt dass innerhalb des Concentrationsunterschiedes n sich nicht ändert, für Schema I:

$$P_k - P_a = q\,(p_0 - p)\,V_0 . n . \log \frac{q_a}{q_k} ,$$

worin q die auf ein Aequivalent Salz kommende Wassermenge in Aequivalenten, p_0 der Dampfdruck des reinen Wassers, p der einer Lösung, welche auf 1 g Salz S Gramm Wasser enthält, und V_0 das Volumen der Masseneinheit. Für Schema II:

$$\Pi_k - \Pi_a = q\,(p_0 = p)\,V_0\,(1 - n) \log \frac{q_k}{q_a} .$$

Werden für I und II gleiche Concentrationen verwendet, so sind q, p und V in beiden Gleichungen identisch, mithin

$$\frac{P_k - P_a}{\Pi_k - \Pi_a} = \frac{e_1}{e_2} = - \frac{n}{1-n} ;$$

1) Bein, l. c.

2) Helmholtz, Monatsber. d. Berl. Akad. 26. Nov. 1877.

Das Verhältniss der electromotorischen Kräfte giebt uns also leicht die Ueberführungszahl.

Der zur Untersuchung verwendete Apparat war derselbe, wie ihn Nernst[1]) benutzte, die Concentrationselemente waren in der von ihm angegebenen Weise aufgestellt.

Da es mir nur auf das Verhältniss der electromotorischen Kräfte ankam, brauchte ich den absoluten Werth nicht zu bestimmen. Ich konnte das Verhältniss einfach messen, indem ich die Elemente einmal hintereinander und einmal gegeneinander schaltete, aus den mit einem d'Arsonvalspiegelgalvanometer beobachteten Ausschlägen liess sich die Zahl leicht ableiten.

Ich habe die Untersuchung mit $ZnCl_2$ und $CdCl_2$ angestellt, indem ich die nach Schema I hergestellten Elemente mit dem Amalgam des betreffenden Metalles beschickte, und sie nach II in der von Nernst beschriebenen Weise zusammensetzte. Auch hier zeigt sich der Einfluss des etwa gelösten Sauerstoffs. Es ist absolut nothwendig, auch hier mit luftfreien Lösungen zu arbeiten, wenn man heftige Schwankungen vermeiden will; wendet man die Vorsicht an, die Lösungen unter der Luftpumpe auszukochen, so zeigen die einzelnen Beobachtungen für jede Kette Differenzen von kaum 1 Proc.

Die folgenden Tabellen geben die gefundenen Zahlen an:

	Concentration	$\frac{e_2}{e_1}$	n Cl		Concentration	$\frac{e_2}{e_1}$	n Cl
$ZnCl_2$	0,1—0,01	0,71	0,585	$CdCl_2$	0,1 —0,01	0,74	0,575
	0.05—0,005	0,70	0,588		0,05—0,005	0,76	0,568
	0,02—0,002	0,72	0,583		0,02—0,002	0,78	0,562
	0,01—0,001	0,72	0,583		0,01—0,001	0,72	0,583

Wie man sieht, ist die Uebereinstimmung zwischen diesen Zahlen und den vorher gefundenen eine zufriedenstellende.

Ob wir in den gefundenen Zahlen thatsächlich den Grenzwerth der Ueberführungszahlen vor uns haben, d. h. ob sich dieser Werth mit weiterer Verdünnung nicht mehr verändert, werden wir am besten beurtheilen können, wenn wir die Grenzwerthe der molecularen Leitfähigkeit aus ihnen berechnen.

1) Nernst, Zeitschr. f. physik. Chem. 4. p. 129—181. 1889.

Wir haben die Gleichungen:

$$\lambda_\infty = u + v; \quad n = \frac{v}{u+v}, \quad \text{also} \quad \lambda_\infty = \frac{v}{n}.$$

Nehmen wir an, dass in äusserster Verdünnung die Ionengeschwindigkeiten für Chlor, Brom und Jod auch bei zweiwerthigen Metallen dieselben sind, wie bei den Alkalien, so finden wir unter Zugrundelegung der Zahlen:

$$v_{Cl} = 63 \cdot 10^{-7}; \quad v_{Br} = 64^6 \cdot 10^{-7}; \quad v_{J} = 64 \cdot 10^{-7}$$

die Grenzwerthe der molecularen Leitfähigkeiten aus meinen Ueberführungszahlen:

	$\frac{1}{2}CdCl_2$	$\frac{1}{2}CdBr_2$	$\frac{1}{2}CdJ_2$	$\frac{1}{2}ZnCl_2$	$\frac{1}{2}ZnBr_2$	$\frac{1}{2}ZnJ_2$
$10^7 \lambda_\infty$	109	110	116	105	107	108

Wershofen[1]) giebt nach seinen Bestimmungen über die Leitfähigkeiten dieser Grenzwerthe an für:

	$\frac{1}{2}CdCl_2$	$\frac{1}{2}CdBr_2$	$\frac{1}{2}CdJ_2$
$\lambda_\infty \cdot 10^7$	112	117	113

Die Uebereinstimmung ist nicht gerade glänzend zu nennen. Betrachten wir aber den auffällig hohen Werth von $\frac{1}{2}CdBr_2$, während man doch im Vergleich mit den Alkalien einen Werth zwischen $\frac{1}{2}CdCl_2$ und $\frac{1}{2}CdJ_2$ erwarten sollte, so drängt sich die Vermuthung auf, ob nicht die von Wershofen selbst hervorgehobene Unreinigkeit seines $CdCl_2$-Salzes und $CdBr_2$-Salzes hier von Einwirkung gewesen sei.

Ebenso erscheint aber auch mein Werth für $\frac{1}{2}CdJ_2$ zu hoch.

Für $\frac{1}{2}ZnCl_2$ ist der Grenzwerth des molecularen Leitungsvermögens von F. Kohlrausch[2]) bestimmt zu $104 \cdot 10^{-7}$ in guter Uebereinstimmung mit meinem Resultat.

Berechnen wir die Wanderungsgeschwindigkeit der Cd- und Zn-Ionen für unendliche Verdünnung unter Benutzung der oben angewandten Formeln und Werthe:

1) Wershofen, Zeitschr. f. phys. Chem. 5. p. 480—525. 1890.
2) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 26. p. 161—226. 1885.

	$\frac{1}{2}CdCl_2$	$\frac{1}{2}CdBr_2$	$\frac{1}{2}CdJ_2$	$\frac{1}{2}ZnCl_2$	$\frac{1}{2}ZnBr_2$	$\frac{1}{2}ZnJ_2$
$u \cdot 10^7$	46	46	52	42	43	44

Wenn wir von dem Werth für CdJ_2 absehen, ist die Uebereinstimmung eine befriedigende. Ist aber schon die Abweichung der Ueberführungszahlen für andere Concentrationen, wie sie Hittorf und Bein bestimmt haben, für $CdCl_2$ und $ZnCl_2$ eine sehr bedeutende, so zeigt noch besonders der Werth für CdJ_2 bei verschiedenen Concentrationen eine ganz besondere Veränderlichkeit. In folgender Tabelle seien die verschiedenen Werthe zusammengestellt:

(H bedeutet Hittorf, B Bein)

$\frac{1}{2}CdCl_2$		$\frac{1}{2}CdJ_2$		$\frac{1}{2}ZnCl_2$		$\frac{1}{2}ZnJ_2$	
m i. Liter	n Cl	m i. Liter	n J	m i. Liter	n Cl	m i. Liter	n J
5	1,02 H	1,4	1,19 H	4	1,1 H	4	1,16 H
2	0,77 H	0,3	0,93 H			2	0,73 H
0,1	0,73 H	0,07	0,64 H				
0,1	0,57 B	0,04	0,64 B				
0,04	0,71 H	0,04	0,64 H	0,04	0,70 H	0,06	0,68 H
0,002-0,01	0,58	0,002-0,01	0,55	0,002-0,01	0,60	0,002-0,01	0,59

Aus diesen Zahlen lässt sich besonders deutlich diese schnelle Veränderlichkeit von nJ bei $\frac{1}{2}CdJ_2$ mit der Concentration erkennen. Deshalb glaube ich auch, dass mein Werth für $n\text{J} = 0{,}55$ bei $\frac{1}{2}CdJ_2$ ebenfalls noch nicht den Grenzwerth darstellt, dass es vielmehr noch weiterer Untersuchungen bedarf, um diesen genau festzulegen. Dagegen halte ich mich für berechtigt anzunehmen, besonders wegen der oben berechneten Uebereinstimmung der Wanderungsgeschwindigkeiten der Metallionen bei unendlicher Verdünnung, dass die übrigen Werthe diesem Grenzwerthe sehr nahe kommen. Ich würde damit also die Wanderungsgeschwindigkeiten für unendliche Verdünnung für das Cd-Ion zu $46 \cdot 10^{-7}$, für das Zn-Ion zu $43 \cdot 10^{-7}$ bestimmt haben. F. Kohlrausch[1]) spricht die Ansicht aus, dass bei mehrwerthigen Metallverbindungen zwei Möglichkeiten vorhanden wären, entweder eine

1) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 50. p. 385—408. 1893.

grössere Beweglichkeit der einwerthigen Ionen in Verbindung mit den zweiwerthigen, oder eine grosse Veränderlichkeit der Ueberführungszahl. Meine Versuche machen es wahrscheinlich, dass bei den Haloidverbindungen das letztere der Fall ist, und dass die Ueberführungszahl erst bei grosser Verdünnung einen constanten Werth erreicht.

Ich will noch für die Concentrationen meiner Versuche mit Hülfe der Zahlen von Wershofen und Kohlrausch die „scheinbaren" Wanderungsgeschwindigkeiten U und V berechnen.

c	$\frac{1}{2}CdCl_2$			$\frac{1}{2}CdBr_2$			$\frac{1}{2}CdJ_2$			$\frac{1}{2}ZnCl_2$		
	$\lambda 10^7$	$U.10^7$	$V.10^7$	$\lambda 10^7$	$U.10^7$	$V.10^7$	$\lambda 10^7$	$U.10^7$	$V.10^7$	$\lambda 10^7$	$U.10^7$	$V.1$
0,002	94	39	54	92	39	53	86	39	47	98	39	5
0,005	85	36	49	80	34	46	72	32	40	—	—	–
0,006	—	—	—	—	—	—	—	—	—	94	38	5
0,01	77	32	45	71	30	41	61	27	33	91	37	5

Die Uebereinstimmung für U ist auch hier bei $\frac{1}{2}CdCl_2$ und $\frac{1}{2}CdBr_2$ deutlich, dem gegenüber fällt das schnelle Wachsen der U und V auf beim $\frac{1}{2}CdJ_2$. Bei $\frac{1}{2}ZnCl_2$ ist das Wachsen der scheinbaren Beweglichkeiten viel langsamer als bei den Cd-Salzen. Schliesslich sei noch der Dissociationsfactor α berechnet. Wir haben, wenn n den Grenzwerth darstellt

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty}, \quad \lambda = U + V, \quad \frac{U}{V} = \frac{u}{v}, \quad \text{also} \quad \alpha = \frac{V}{v}.$$

Dies ergiebt die Werthe:

c	$\frac{1}{2}CdCl_2$	$\frac{1}{2}CdBr_2$	$\frac{1}{2}CdJ_2$	$\frac{1}{2}ZnCl_2$
0,002	0,86	0,83	0,73	0,94
0,005	0,78	0,72	0,63	—
0,06	—	—	—	0,87
0,01	0,71	0,64	0,52	0,86

Diese Zahlen drücken dasselbe aus, was Wershofen[1]) sagt, dass der Zerfall der Molecülcomplexe bei $CdCl_2$ und

1) Wershofen, l. c. p. 515.

$CdBr_2$ viel schneller vor sich geht als beim CdJ_2. $ZnCl_2$ zeigt die stärkste Dissociation.

Sehen wir jetzt, welche Ergebnisse die Untersuchung der

Sulfate

liefert.

Für die Voruntersuchung gelten dieselben Punkte wie für die Haloidverbindungen. Es zeigt sich auch hier, dass die Güte des destillirten Wassers ebenso wie der Sauerstoff der Luft einen grossen Einfluss hat.

Aber ein Unterschied macht sich sofort bemerkbar! Es gelingt nicht, selbst bei Anwendung aller oben beschriebenen Vorsichtsmaassregeln, die Abscheidung nur reinen Metalles zu erhalten.

Es lag nahe, hier an eine hydrolytische Dissociation zu denken, und es musste deshalb der Vergleich der ausgeschiedenen Menge Metalles mit dem Silbervoltameter Klarheit schaffen.

Für $ZnSO_4$ erhielt ich folgende Zahlen:

Concentration	Milligramm Zn		
	Berechnet nach dem Voltameter	Ausgeschieden an der Kathode	Verlust der Anode
0,01	33,68	39,1	31,0
0,005	20,63	24,0	17,3

Also das überraschende Resultat, mehr Zn ausgeschieden zu erhalten, als dem Voltameter entspricht! Man könnte nun vielleicht glauben, dass ein Theil des Zn als einwerthiges Ion auftrete.

Jedenfalls spricht dies gegen die hydrolytische Dissociation, aber sehen wir einmal zu, wie sich das Abscheidungsproduct zusammensetzt. Dasselbe bestand zum grössten Theile aus Metall, vermischt mit grossen weissen Flocken, scheinbar Hydroxyd. Als ich aber diese Flocken der Analyse unterwarf, zeigte es sich, dass sie trotz äusserst sorgfältigem Auswaschen eine sehr erhebliche Menge SO_4 enthielten.

Und zwar erhielt ich

in Concentration 0,01 mit 39,1 Zn 7,5 H_2SO_4
„ „ 0,005 „ 24,0 Zn 3,8 H_2SO_4.

Diese H_2SO_4 ist nun sicherlich nur secundär in das Abscheidungsproduct hineingelangt. Wenn wir nämlich verdünnte

$ZnSO_4$-Lösung mit metallischem Zn oder noch besser mit Zinkamalgam stehen lassen, so bildet sich leicht ein basisches Salz. Es wird also ein Molecül H_2SO_4 einem Molecül Zn entsprechen, welches wir bei der Analyse zu viel finden müssen:

7,5 H_2SO_4 entsprechen 4,9 Zn
3,8 H_2SO_4 „ 2,5 Zn.

Demnach wären durch den electrischen Strom nur abgeschieden: 34,3 und 21,5 gegen 33,7 und 20,7 nach dem Voltameter berechnete. Die Zahlen zeigen Uebereinstimmung, wie die bei den Haloidverbindungen beobachteten; wir dürfen also annehmen, dass sich der Process thatsächlich so abspielt.

Die Anode zeigt ähnliche Erscheinungen, sie giebt natürlich infolge des fest anhaftenden basischen Salzes zu kleine Zahlen. Bei $CdSO_4$ treten dieselben Vorgänge auf, nur in weit geringerem Maasse. Ich konnte wohl auch hier in dem Kathodenniederschlag, der gleichfalls zu hoch ausfiel, SO_4 nachweisen, doch war eine quantitative Feststellung nicht mehr möglich.

Die Bestimmung der Ueberführungszahlen geschah in derselben Weise wie bei den Haloidverbindungen; alles dort Gesagte gilt deshalb auch hier. Die Feststellung der in den Gefässen enthaltenen Salzmenge führte ich anfangs als H_2SO_4-Bestimmung aus, später habe ich eine gemessene Menge in einer Platinschale zur Trockne verdampft, bis nahe zum Glühen erhitzt und dann gewogen. Führt man, nachdem die Schale im Exsiccator erkaltet ist, die Wägung schnell aus, so sind die Resultate genau.

Die auf nächster Seite folgenden Tabellen geben die beobachteten Zahlen an.

Betrachten wir die Zahl für $ZnSO_4$, so fällt es vor allem auf, dass der Verlust des Kathodengefässes in allen Fällen ganz erheblich kleiner ist als der Gewinn des Anodengefässes, während doch beide gleich sein müssten. Die befremdliche Thatsache, dass also ein Theil des Salzes spurlos verschwunden scheint, findet aber leicht ihre Erklärung, wenn wir das oben Bewiesene berücksichtigen. Wir sehen überall, dass das an der Kathode ausgeschiedene Metall das nach dem Voltameter berechnete bedeutend übertrifft. Rechnen wir also diesen

$\frac{m}{100}$ im Liter	Versuchsdauer in Stunden	Oberes Gefäss enthielt				Unteres Gefäss enthielt				Milligramm Zn		
		ccm	Milligramm $ZnSO_4$ vor der Electrolyse	Milligramm $ZnSO_4$ nach der Electrolyse	Differenz	ccm	Milligramm $ZnSO_4$ vor der Electrolyse	Milligramm $ZnSO_4$ nach der Electrolyse	Differenz	Berechnet nach dem Voltameter	Verlust der Anode	Ausgeschieden an der Kathode
I. 1,109	$12^1/_2$	111,56	99,5	38,7	−60,8	—	—	—	—	30,37	29,4	34,6
II. 0,929	$12^1/_2$	114,4	85,5	22,7	−62,8	161,43	120,6	176,4	+55,8	33,17	31,8	36,7
III. 0,866	13	114,18	79,6	29,0	−50,6	161,75	112,4	157,5	+41,4	25,05	23,7	28,6
IV. 0,275	12	113,73	25,2	2,8	−22,4	162,7	36,0	56,7	+20,7	12,25	11,8	13,0

$\frac{m}{100}$ im Liter	Versuchsdauer in Stunden	Oberes Gefäss enthielt				Unteres Gefäss enthielt				Milligramm Cd		
		ccm	Milligramm $CdSO_4$ vor der Electrolyse	Milligramm $CdSO_4$ nach der Electrolyse	Differenz	ccm	Milligramm $CdSO_4$ vor der Electrolyse	Milligramm $CdSO_4$ nach der Electrolyse	Differenz	Berechnet nach dem Voltameter	Verlust der Anode	Ausgeschieden an der Kathode
I. 1,093	$12^1/_4$	113,5	129,0	47,1	−81,9	164,47	187,0	266,0	+79,0	68,64	68,9	72,2
II. 0,734	12	110,19	84,0	20,1	−63,9	163,42	124,5	185,0	+60,5	53,06	52,5	54,07
III. 0,530	12	112,28	61,8	19,3	−42,5	165,57	91,1	136,1	+45,0	36,71	37,4	37,4
IV 0,356	15	111,85	41,2	28,1	−13,1	163,82	60,4	72,7	+12,3	10,11	9,5	11,4

Ueberschuss in $ZnSO_4$ um und addiren ihn zu dem im Kathodengefäss gefundenen, so werden die Zahlen

	Verlust des Kathodengefässes	Gewinn des Anodengefässes
I.	52,6	—
II.	54,1	55,8
III.	41,7	41,4
IV.	20,2	20,8

Wie man sieht, zeigen jetzt die Zahlen recht gute Uebereinstimmung. Berechnen wir, da die Veränderung der Anode die Zahlen des Anodengefässes unsicher macht, aus dem Verlust des Kathodengefässes die Ueberführungszahlen, so finden wir $n\,SO_4$ gleich

I. 0,668 II. 0,658 III. 0,673 IV. 0,661.

Die Zahlen stimmen unter sich gut überein und ergeben im Mittel $n\,SO_4 = 0{,}664$.

Bei $CdSO_4$ ist der Verlust der Anode ziemlich gleich dem nach dem Voltameter berechneten, wir haben somit keinen Fehler durch Verlust von $CdSO_4$ zu befürchten und es würde also der Gewinn des Anodengefässes thatsächlich den wahren Zuwachs durch die Electrolyse bedeuten. Ich berechne also daraus die Ueberführungszahlen $n\,SO_4$

I. 0,620 II. 0,600 III. 0,626 IV. 0,630

und im Mittel 0,619.

Für $ZnSO_4$ liegen auch bereits Bestimmungen von Hittorf vor, derselbe findet für eine Concentration von etwa 0,03-normal den Werth $n\,SO_4 = 0{,}636$. Die Uebereinstimmung ist leidlich.

Auch hier versuchte ich noch mittels der Concentrationsketten die Ueberführungszahlen zu bestimmen. Ich verwendete im Schema II $PbSO_4$ als Depolarisator, wie es Goodwin[1]) angiebt, da Hg_2SO_4 sich zu leicht zersetzt. Bei $ZnSO_4$ konnte ich jedoch keine constanten Werthe finden, da zwar wohl die $PbSO_4$-Kette constant blieb, aber nicht die Amalgamkette. Auch hier tritt die Bildung von basischem Salz auf, welche bewirkt, dass die electromotorische Kraft von der Zusammensetzung an continuirlich sinkt. Ich gebe ein paar Zahlen, wie ich sie unmittelbar nach dem Zusammensetzen erhalten habe:

1) Goodwin, Zeitschr. f. physik. Chem. **13**. p. 577—656. 1894.

Concentration	$\frac{e_2}{e_1}$	$n\,SO_4$
0,025—0,0025	0,70	0,588
0,01 —0,001	0,71	0,585

Die Zahlen stimmen mit den oben gefundenen gar nicht überein; aus den genannten Gründen kann ich ihnen auch kein Gewicht beilegen.

Für $CdSO_4$ bleiben beide Ketten constant und ergeben die Werthe:

Concentration	$\frac{e_2}{e_1}$	$n\,SO_4$
0,025—0,0025	0,60	0,625
0,01 —0,001	0,59	0,629

Die Uebereinstimmung ist eine gute zu nennen.

Wollten wir jetzt aus den gefundenen Ueberführungszahlen für $ZnSO_4$ und $CdSO_4$ mit Hülfe der vorhin berechneten Wanderungsgeschwindigkeiten die moleculare Leitfähigkeit berechnen, so würden wir zu einem Resultat kommen, das von der von anderen Beobachtern gefundenen molecularen Leitfähigkeit erheblich abweicht.

Wenn wir also nicht die Annahme machen wollen, dass das Zn- und Cd-Ion in der Lösung des schwefelsauren Salzes sich mit anderer Geschwindigkeit fortbewegt als bei den Haloidverbindungen, bleibt uns nur übrig zu schliessen, dass auch hier Ionencomplexe vorliegen, die erst bei weiterer Verdünnung zerfallen.

Dass es wahrscheinlich ist, dass die Metallionen sich auch hier mit derselben Geschwindigkeit fortbewegen, lässt sich zeigen, wenn wir die moleculare Leitfähigkeit berechnen mit Hülfe der oben angegebenen Werthe der Wanderungsgeschwindigkeiten der Cd- und Zn-Ionen und der bei den Alkalien gefundenen des SO_4-Ions.

Wir haben

	$u\,10^7$	$v\,10^7$	$\lambda_\infty\,10^7$
SO_4Zn	43	66	109
SO_4Cd	46	66	112

F. Kohlrausch giebt den Werth für $ZnSO_4 = 108 . 10^{-7}$. Wershofen findet $108 . 10^{-7}$ für $CdSO_4$. Demnach würden meine Werthe den Grenzwerth der Ueberführungszahlen nicht

darstellen. Es hat ja auch weiter nichts Merkwürdiges, dass die vom Sulfat eines Metalles gebildeten Ionencomplexe, dessen sämmtliche Salze Neigung zur Bildung derselben zeigen, erst bei sehr grosser Verdünnung völlig dissociirt sind. Geht doch auch bei den Alkalisalzen die Dissociation der Sulfate viel langsamer vor sich als die der Haloidverbindungen.

Die von F. Kohlrausch und Wershofen bestimmten molecularen Leitfähigkeiten machen es möglich, die scheinbaren Beweglichkeiten U und V zu finden.

c	$ZnSO_4$			$CdSO_4$		
	$\lambda 10^7$	$U 10^7$	$V 10^7$	$\lambda 10^7$	$U 17^7$	$V 10^7$
0,002	86	29	57	85	27	58
0,005	—	—	—	75	24	51
0,006	74	25	49	—	—	—
0,01	68	23	45	67	21	46

Durchgehends ist die scheinbare Wanderungsgeschwindigkeit der Metallionen sehr gering, viel geringer als bei den Haloidverbindungen, während dieselbe für SO_4 zu gross erscheint. Zur Erklärung dieser Erscheinung sehen wir uns zur Annahme von Ionencomplexen gezwungen und zwar dürfte auch hier das negative Ion noch ein Metallatom enthalten. Es zerfällt also theilweise das Salz nach der Gleichung

$$2\,ZnSO_4 = \overset{+\,+}{Zn} + \overset{-}{SO_4}ZnSO_4^{-}.$$

Cd-Sulfat in gleicher Weise. Ausserdem sind natürlich noch freie $\overset{+\,+}{Zn}$- und $\overset{=}{SO_4}$-Ionen vorhanden; es sind dies genau dieselben Verhältnisse, wie sie bereits Hittorf für Jodcadmium nachgewiesen hat.

Fassen wir nochmals die Resultate der Versuche zusammen, so kommen wir zu dem Schlusse:

Der Grenzwerth der Ueberführungszahlen von Zn- und Cd-Salz lässt sich in den Haloidverbindungen schon bei einer Verdünnung von $^1/_{100}$—$^2/_{1000}$-normal finden und die erhaltenen Werthe zeigen gute Uebereinstimmung mit dem Kohlrausch'schen Gesetze, die Sulfate dagegen enthalten in dieser Verdünnung noch Ionencomplexe, geben also diesen Grenzwerth

nicht, vielmehr würde derselbe sich erst bei noch grösserer Verdünnung finden lassen.

Die Methode, die Ueberführungszahlen mittels der electromotorischen Kräfte zu bestimmen, giebt, wie ich gezeigt habe, recht brauchbare Zahlen; da dieselbe sich gegenüber der analytischen durch besondere Einfachheit auszeichnet, dürfte sie überall da vorzuziehen sein, wo keine Nebenreactionen ihre Anwendung unmöglich machen. Schade, dass dies nur bei wenigen Salzen nicht der Fall ist!

Göttingen, im Mai 1897.

(Eingegangen 22. Januar 1898.)

3. *Ueber einige zweckmässige Abänderungen am Quadrantelectrometer; von J. Elster und H. Geitel.*

Bei feineren electrostatischen Messungen am Quadrantelectrometer ist es ein Haupterforderniss, dass die Nadel des Instrumentes auch dann ihre Ruhelage bewahrt, wenn das eine Quadrantenpaar längere Zeit isolirt wird, während das andere zur Erde abgeleitet ist. So erfordern z. B. die Beobachtungen betreffend die electrische Natur der atmosphärischen Niederschläge oder die lichtelectrische Empfindlichkeit von Mineralien Zeiten von mehreren Minuten, innerhalb deren ein Ausschlag der Nadel, verursacht durch mangelhafte Isolation im Innern des Electrometers nicht erfolgen darf.

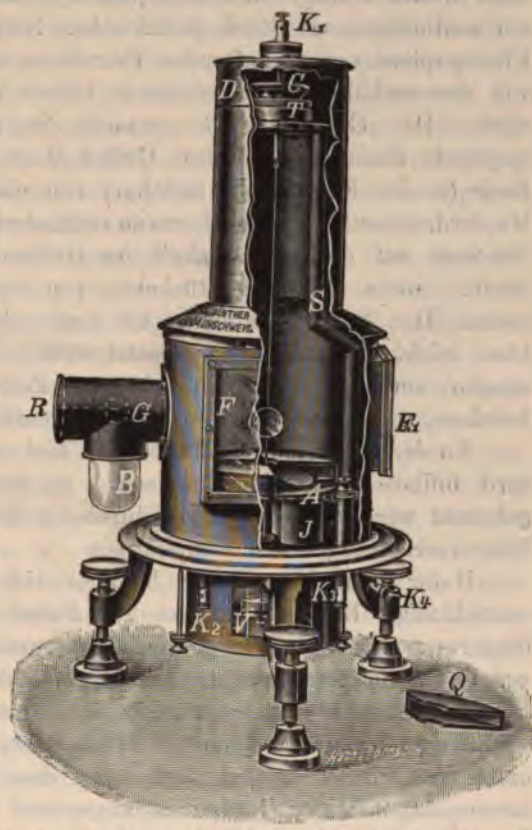
Zu den genannten Versuchen stand uns früher nur ein ziemlich feuchter Raum im Erdgeschoss unserer Wohnung zur Verfügung; wir waren daher genöthigt, da vielfach die Isolation der Instrumentes gelitten hatte, sie dadurch wieder herzustellen, dass wir die als Trockenmittel verwandte Schwefelsäure, die zugleich als Dämpfungsflüssigkeit diente, erneuerten. Diese an sich schon umständliche Operation wurde noch ganz wesentlich durch die Unzugänglichkeit der inneren Theile des Instrumentes erschwert. Das Bestreben, diese Missstände fortzuschaffen, führte uns dazu von der üblichen Construction mehrfach abzuweichen und Abänderungen anzubringen, die das Ziel hatten, den Aufbau des auseinander genommenen Instrumentes, sowie auch seine vollständige Austrocknung thunlichst zu beschleunigen.

Diejenigen dieser Abänderungen, die sich bewährten und sich nach längerem Gebrauche als wirkliche Verbesserungen herausstellten, behielten wir bei und gelangten so schliesslich zu einer Form des Instrumentes, die zwar in allen wesentlichen Theilen mit der gebräuchlichen übereinstimmt, sich aber dadurch von jener unterscheidet, dass man Dämpfung, Einstellung der Nadel, Torsion der Suspensionsvorrichtung und

Austrocknung des inneren Raumes unabhängig voneinander zu regeln vermag.

Das Instrument ist in untenstehender Figur dargestellt.

In einem auf drei Stellschrauben ruhenden Metallteller sind vier starke, gefirnisste Ebonitsäulen J eingelassen, auf welchen die Träger der vier Quadranten in horizontaler Lage befestigt sind. Die Quadranten Q selber können mit je drei in Vertiefungen einfassenden Stiftchen unverrückbar auf diese aufgelegt werden. Zwei starke Messingsäulen S tragen die Aufhängevorrichtung T. Diese besteht aus einem in einen Ebonitblock eingelassenen Torsionskopfe C, sodass man C drehen kann, ohne die Ladung des Stiftes, der die an einem Platindrahte von $^1/_{20}$ mm Stärke aufgehängte Nadel trägt, zu verändern. Der ganze obere Theil des Instrumentes ist mit Rücksicht auf etwa erwünschte objective Ablesung durch eine mit zwei Glasfenstern F und F_1 versehene Metallglocke überdeckbar, deren unterer abgeschliffener Rand mit sanfter Reibung in einer Nute des Metalltellers gedreht werden kann. Der obere Theil D dieser Glocke ist abnehmbar. In die gegen das Gehäuse isolirte Klemme K_1 ist ein federnder Stift eingelassen,



sodass, wenn D mittels eines Bayonettverschlusses auf die Glocke fest aufgesetzt ist, K_1 mit der Nadel in metallischem Contacte steht; K_1 wird zur Ladung der Nadel mit dem einen Pole einer Trockensäule oder einer vielpaarigen galvanischen Batterie in Verbindung gebracht. Der Ansatz G dieser Glocke enthält die Trockenvorrichtung. Der abnehmbare Deckel R trägt einen zugespitzten Metallstift, auf welchen ein wallnussgrosses Stück metallischen Natriums, das mittels Fliesspapiers vom anhaftenden Petroleum und durch Schälen von der umhüllenden Oxydschicht befreit wurde, aufgesteckt wird. Das Glasgefäss B sammelt die vom Natrium abtropfende Flüssigkeit. Dieses Gefäss B ist an seinem oberen Ende (in der Figur nicht sichtbar) von einem weitmaschigen Kupferdrahtnetz überspannt, um zu verhindern, dass metallisches Natrium mit der Feuchtigkeit im Gefässe B in Berührung kommt, wenn etwa das Stückchen von dem Drahte abfallen sollte. Das Natrium trocknet die Luft sehr schnell aus und kann leicht von aussen her ersetzt werden. Werden die Messungen am Instrumente für längere Zeit (Wochen) unterbrochen, so ist das Natrium zuvor zu entfernen.

An der Nadel ist, wie üblich, ein kleiner Magnet befestigt; wird bifilare Suspension bevorzugt, so kann auch diese angebracht werden, doch wird dadurch die Einrichtung der Aufhängevorrichtung etwas complicirter.

Unter dem Metallteller befindet sich die Dämpfungsvorrichtung. Die Drehungsaxe der Nadel ist an ihrer Verlängerung mit einer horizontalen, kreisrunden Dämpferscheibe versehen, die in ein mit Paraffinöl gefülltes Glasgefäss V eintaucht. Dieses steht in einem weiteren Glasgefässe mit abgeschliffenem Rande, das mittels einer Schraubvorrichtung von unten her luftdicht gegen einen unter dem Teller des Instrumentes angebrachten Gummiring angepresst werden kann. Die Dämpfung kann durch Mischung des Paraffinöls mit Petroleum innerhalb weiter Grenzen regulirt werden. Die Zuleitung zu den Quadranten erfolgt durch Drähte, welche innerhalb axial durchbohrter, gefirnisster Ebonitstäbe verlaufen und mit den Klemmen K_2 und K_3 verlöthet sind. Die Klemme K_4 dient dazu, die metallene Hülle des Instrumentes mit einer Erdleitung zu versehen.

Der Aufbau des Instrumentes gestaltet sich folgendermaassen:

Zunächst stellt man mittels einer Libelle die Quadrantenträger genau horizontal und hängt alsdann die Nadel ein. Sodann legt man die mit Marken gezeichneten Quadranten auf ihre Träger auf und stellt die Suspensionsvorrichtung der Nadel so (der Aufhängestift ist vertical verstellbar), dass sie in der Mitte des durch die Quadranten gebildeten Metallgehäuses schwebt. Nunmehr wird die Dämpfungsvorrichtung untergeschraubt, und nachdem die drei Klemmen K_2, K_3 und K_4 provisorisch untereinander, bez. mit der Erdleitung verbunden wurden, wird geprüft, ob bei symmetrischer Stellung der Nadel zu den Quadranten die Scala bequem im Spiegel mittels des Ablesefernrohres beobachtet werden kann. Durch eine Verschiebung des Spiegelträgers lässt sich dies stets erreichen. Die Dämpfung in dem Paraffinöl ist so stark, dass die geringen, durch etwaigen Luftzug hervorgebrachten Schwingungen der Nadel hierbei nicht stören. Es erübrigt nun noch die Metallglocke überzuschieben und die Nadel durch Verbindung der Klemme K_1 mit einer der oben genannten Electricitätsquellen zu laden. Alsdann wird die Nadel eine etwas andere Ruhelage annehmen. Um sie wieder in ihre symmetrische Stellung zurückzuführen, stehen zwei Wege offen. Entweder entferne man den Verschluss D, wodurch der Torsionskopf frei wird und verändere die Torsion des Drahtes solange, bis die Nadel wieder einspielt, oder man bringe in die Nähe des Instrumentes einen Magnetstab, durch dessen Verschiebung leicht das Gleiche erreicht wird. Schliesslich beschickt man das Ansatzrohr G noch in der oben beschriebenen Weise mit Natrium und überlässt das Instrument, nachdem die nothwendigen Drahtverbindungen angebracht wurden, etwa eine Stunde sich selbst; alsdann ist es zum Gebrauche fertig.

Die Empfindlichkeit des Electrometers ist innerhalb weiter Grenzen veränderlich. Will man bei hohem Potential der Nadel (etwa 500—900 Volt) eine nur wenige Scalentheile pro Volt betragende Ablenkung haben, so entferne man die Quadranten ganz und benutze allein die Quadrantenträger, indem man die Nadel etwa 10 mm symmetrisch über denselben schweben lässt. Eine Verringerung der Empfindlich-

keit, ohne das Instrument zu öffnen, lässt sich natürlich auch dadurch erreichen, dass man das Potential der Nadel erniedrigt, was sofort geschehen kann, indem man nur einen Bruchtheil der freien Spannung der Trockensäule durch Einführung einer Verkürzungsnadel benutzt. Im allgemeinen empfiehlt es sich nicht, über eine Ladung von 300 Volt hinauszugehen; ein Normal-Clark-Element giebt dann je nach der Lage des astasirenden Magneten bei einem Scalenabstand von etwa 2 m einen commutirten Ausschlag von 150—400 Scth. (mm). Senkt man die Nadel sehr tief, sodass sie nur wenige Millimeter über der unteren Fläche des Quadrantengehäuses spielt, so kann man durch passende Ladung der Nadel erreichen, dass ein Volt einen einfachen Ausschlag von rund 1000 Scth. liefert. Die Ablenkungen sind dann allerdings nicht mehr symmetrisch Immerhin lässt sich aber in diesem Falle das Instrument als ein äusserst empfindliches Electroskop benutzen, da es die Eigenschaft, bei isolirten Quadranten seine Ruhelage nicht wesentlich zu ändern, auch bei so hoher Empfindlichkeit beibehält.

Neuerdings (seit etwa zwei Monaten) verwenden wir zum Laden der Nadel eine Trockensäule, bei welcher der electronegative Bestandtheil durch eine Mischung von Graphit mit Braunstein hergestellt ist. Diese hat sich bis jetzt zu dem angegebenen Zwecke durchaus bewährt. Eine Säule von 1500 Plattenpaaren liefert bei einem relativ sehr geringen inneren Widerstande je nach Temperatur und Feuchtigkeit der umgebenden Luft Potentialdifferenzen von 600—900 Volt.

Das Instrument wurde von Hrn. Präcisionsmechaniker O. Günther, Braunschweig, Technische Hochschule, gebaut und kann von demselben zum Preise von 200 Mark bezogen werden.

Wolfenbüttel, Januar 1898.

(Eingegangen 26. Januar 1898.)

4. *Zur Bestimmung der Dauer electrischer Schwingungen von grossen Perioden; von J. Bergmann.*

1. Grenzdauer der electrischen Schwingungen von grossen Perioden. Angabe der zu messenden Zeit.

In der vorliegenden Abhandlung berichte ich über eine Messung der Zeit, welche sich als vortheilhaft erweist für das Studium electrischer Schwingungen von grossen Perioden. Zu dieser Gruppe rechnet man die Schwingungen, wenn ihre Periodendauer grösser ist als ein Millionstel einer Secunde. Die Grenze wird gezogen durch die Geschwindigkeiten der Körper, die man in Bewegung setzt, sei es um electrische Schwingungen hervorzurufen, oder um auf sie bezügliche Zeiten zu messen. Unter günstigen Umständen lässt sich mit den gewöhnlichen zur Hand befindlichen Mitteln eine Geschwindigkeit von 10 m/sec erreichen. Hiermit würde ein gleichförmig bewegter Körper in einem Millionstel einer Secunde eine Strecke von 0,01 mm durchlaufen. Solch eine Länge hat man aber vermittelst Centesimaltheilung eines Kreises bequem zur Verfügung und kommt darum bei der Wahl der Zeiteinheit, als welche ein zwar möglichst kleines, aber experimentell doch leicht verwendbares Intervall erwünscht ist, an die erwähnte Grenze heran.

Was die zu verändernde und zu messende Zeit betrifft, so denke man sich einen Körper, welcher ohne Dämpfung Sinusschwingungen ausführt, z. B. das Pendel oder den Balancier einer gehenden Uhr, ferner electromagnetisch getriebene Sachen, eine Lamelle, eine Saite oder eine Stimmgabel. Einzelne Stellen des Körpers bewegen sich dann in derselben Weise. Wenn man an einer von ihnen einen Punkt markirt, so giebt dessen Bewegung Anlass zur Unterscheidung von drei Schwingungselementen, nämlich

1. der Amplitude,
2. der Schwingungsdauer,
3. eines Stückes der Amplitude, welches der schwingende Punkt in einem Bruchtheile der Schwingungsdauer durchläuft.

Der Bruchtheil nun ist die uns interessirende Zeit. Von ihr ausgehend habe ich vorläufig die Periodendauer electrischer Schwingungen bestimmt. Das Ergebniss lässt aber übersehen, dass die Verwerthung der drei Elemente sich auch empfiehlt, wenn logarithmische Decremente, Phasenunterschiede und Schwingungsformen Gegenstand der Ermittelung sind.

2. Versuchsanordnung. Theorie der electrischen Schwingungen bei der Entladung eines Condensators.

Electrische Schwingungen kann man sich verschaffen, indem man in einer Drahtrolle einen Magneten oder eine zweite Drahtrolle rotiren lässt. Erfolgt die Rotation mit constanter Winkelgeschwindigkeit, so haben die Schwingungen constante Amplituden. Andere Versuche wären, einen Condensator von einer Stromquelle aus, etwa mit einer Inductionsrolle oder einer Kette, zu laden, ferner einen geladenen Condensator zu entladen. Sowohl in der Lade-, wie in der Entladeleitung verläuft die Bewegung der Electricität oscillatorisch, wenn in der Anordnung die Constanten der Leitung: Widerstand, Capacität und Coefficient der Selbstinduction, die nothwendigen Bedingungen erfüllen. Auf diese Weise entstehen gedämpfte Schwingungen.

Ich habe die Periodenzeiten von Schwingungen der letzteren Art gemessen und zwar an Entladungsströmen.

Die Versuchsanordnung war diejenige, welche Siemens getroffen hat, um den Isolationswiderstand von Kabeln zu prüfen. Die Fig. 1 veranschaulicht die Anordnung. In ihr bedeutet C einen Condensator, K eine Kette, R eine Drahtrolle. Zur Erde sind abgeleitet: ein Pol der Kette, eine Belegung des Condensators und ein Ende der Rolle. Eine in B befindliche Vorrichtung bedient die beiden Contacte *1* und *2*. Wie angegeben, verbindet der Schluss von *1* die zweite Belegung des Condensators mit dem zweiten Kettenpole, sodass von der Kette aus die Belegung geladen wird. Wenn man darauf den Contact *1* unterbricht und *2* schliesst, so wird die geladene Belegung mit der Erde verbunden, und die angesammelte

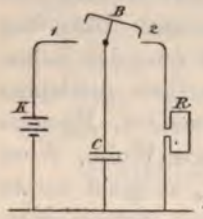


Fig. 1.

Electricitätsmenge fliesst dorthin je nach Umständen ganz oder zum Theil ab.

Um die Bedingungen dafür anzuführen, dass während der Entladung electrische Schwingungen auftreten, bezeichne

Q die nach Unterbrechung von *1* und vor Schluss von *2* auf der Condensatorbelegung vorhandene Electricitätsmenge,

c die Capacität des Condensators,

p den Selbstinductionscoefficienten der Entladeleitung,

w ihren Widerstand.

Zur Berechnung der Menge q auf der Belegung und der Stromstärke i in der Leitung zur Zeit ϑ nach Beginn der Entladung bestehen sodann nach W. Thomson[1]) die beiden Gleichungen

$$p\,i\,di + w\,i^2\,d\vartheta = \frac{q}{c}\,i\,d\vartheta, \tag{1}$$

$$i = -\frac{dq}{d\vartheta}. \tag{2}$$

Wird daraus i eliminirt, so folgt

$$\frac{d^2q}{d\vartheta^2} + \frac{w}{p}\frac{dq}{d\vartheta} + \frac{q}{pc} = 0. \tag{3}$$

Für den Fall, dass die Constanten p, c und w die Ungleichung erfüllen

$$\frac{w}{2} < \sqrt{\frac{p}{c}},$$

ist die Auflösung von Gleichung (3)

$$q = e^{-\frac{w}{2p}\vartheta}(A\cos\beta\vartheta + B\sin\beta\vartheta). \tag{4}$$

Hierin bedeuten A und B die willkürlichen Constanten des Integrals und zur Abkürzung ist

$$\beta = \sqrt{\frac{1}{pc} - \frac{w^2}{4p^2}} \tag{5}$$

gesetzt.

Der Anfangspunkt der Zeit ϑ möge zusammenfallen mit dem Augenblick, in welchem durch Schluss des Contactes *2* die Leitung hergestellt wird. Da in diesem Moment die Entladung nach der Erde beginnt, vorher also die Leitung strom-

1) W. Thomson, Phil. Mag. (4) **5**. p. 393. 1853.

los war, so sind die Bedingungen zur Bestimmung von A und B

$$q = Q \quad \text{und} \quad i = 0 \quad \text{für} \quad \vartheta = 0.$$

Sie liefern

$$A = Q,$$

$$B = \frac{w}{2p\beta} Q.$$

Mithin ergiebt die Gleichung (4) für die Electricitätsmenge q zu verschiedenen Zeiten ϑ den Ausdruck

$$q = Q e^{-\frac{w}{2p}\vartheta} \left(\cos\beta\vartheta + \frac{w}{2p\beta}\sin\beta\vartheta\right). \tag{6}$$

Die Summe in der Klammer lässt sich umgestalten durch Einführung eines Hülfswinkels φ, welcher bestimmt ist durch die Relation

$$\operatorname{tg}\varphi = \frac{2p\beta}{w}. \tag{7}$$

Damit wird

$$\frac{w}{\sqrt{w^2 + 4p^2\beta^2}} = \cos\varphi, \quad \frac{2p\beta}{\sqrt{w^2 + 4p^2\beta^2}} = \sin\varphi,$$

und man kann für q schreiben

$$q = \frac{Q}{\beta\sqrt{pc}} e^{-\frac{w}{2p}\vartheta} \sin(\beta\vartheta + \varphi). \tag{8}$$

Die Stromstärke i folgt daraus nach Gleichung (2) durch Differentiation. Bei Berücksichtigung des Ausdruckes für β in (5) erhält man

$$i = \frac{Q}{\beta pc} e^{-\frac{w}{2p}\vartheta} \sin\beta\vartheta. \tag{9}$$

Die Ausdrücke (6), (8), und (9) stellen mithin als Lösungen der Gleichungen (1) und (2) die Schwingungen der Electricitätsmenge auf der Belegung des Condensators und der Stromstärke in der Leitung C, 2, Rolle und Erde während der Entladung dar.

Untersucht man ihren zeitlichen Verlauf, so hat zuerst q seine extremen Werthe, wenn $i = 0$ ist. Nach Beginn der Entladung geschieht das wegen Gleichung (9) zu den Zeiten

$$\vartheta = 0, \quad \frac{\pi}{\beta}, \quad \frac{2\pi}{\beta}, \quad \frac{3\pi}{\beta} \ldots$$

Die entsprechenden q sind

$$Q, \quad -Qe^{-\frac{w\pi}{2p\beta}}, \quad +Qe^{-\frac{2w\pi}{2p\beta}}, \quad -Qe^{-\frac{3w\pi}{2p\beta}} \ldots$$

Die Stromstärke nimmt ihre grössten und kleinsten Werthe an für

$$\frac{di}{d\vartheta} = 0 \quad \text{oder} \quad \beta\cos\beta\vartheta = \frac{w}{2p}\sin\beta\vartheta.$$

Dieser Bedingung wird genügt, falls die Gleichung (7) besteht. Wie die Gleichungen (8) und (9) zeigen, ist der aus (7) berechnete Winkel φ die Phase, um welche sich die Schwingungen von q und i unterscheiden.

Den Beginn der Entladung als Ausgangspunkt für ϑ behalten, sind die extremen Stromstärken vorhanden zu den Zeiten

$$\vartheta = \frac{\varphi}{\beta}, \quad \frac{\varphi+\pi}{\beta}, \quad \frac{\varphi+2\pi}{\beta} \ldots$$

Ihnen gehören die Werthe von i zu

$$i_1 = \frac{Q}{\beta p c}e^{-\frac{w\varphi}{2p\beta}}, \quad i_{1+n} = (-1)^n e^{-\frac{nw\pi}{2p\beta}} i_1,$$

wo n für die ganzen Zahlen von 1 an aufwärts gesetzt ist.

Für das Dämpfungsverhältniss $\varkappa$ der Schwingungen, den absoluten Betrag des Verhältnisses einer Amplitude zu der auf sie folgenden, erhält man daher

$$\varkappa = e^{\frac{w\pi}{2p\beta}};$$

ferner, wenn T die halbe Dauer einer vollen Schwingungsperiode bezeichnet,

$$T = \frac{\pi}{\sqrt{\frac{1}{pc} - \frac{w^2}{4p^2}}}. \tag{10}$$

Durch Vernachlässigung des zweiten Gliedes unter dem Wurzelzeichen entsteht hieraus der Näherungswerth

$$T = \pi\sqrt{pc}. \tag{10a}$$

Die Aenderung in der Zeit T will ich im Folgenden als Periode ansehen.

3. Ueber die Ermittelung einer Periodendauer. Arbeiten aus der Literatur. Rayleigh'sche Contacte.

Wenn es sich nun darum handelt, den Werth von T anzugeben, so würde man ja die Constanten unter dem Wurzelzeichen einsetzen und T berechnen können. Einfacher jedoch erreicht man das Ziel experimentell, indem man so vorgeht, wie es zur Bestimmung der Periodendauer irgend eines in Schwingungen verlaufenden Processes allgemein zu geschehen pflegt. Es heisse:

Periodenzeit ein die zu bestimmenden und abgezählten Perioden fassender Zeitraum;

Einheitszeit derjenige, auf welchen ebenfalls abgezählte Zeiteinheiten von bekanntem Werthe entfallen.

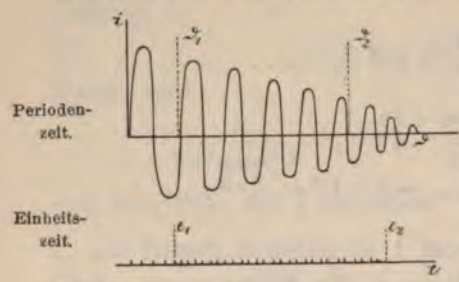


Fig. 2.

Die Aufgabe, eine Periodendauer zu ermitteln, spaltet sich dann in die beiden anderen: Abgrenzung der Periodenzeit und Messung der Einheitszeit. Der Vergleich beider ergiebt die gesuchte Dauer.

Von den beiden Grössen q und i habe ich die letztere gewählt und T galvanometrisch bestimmt. Die Ausführung gestaltet sich folgendermaassen.

In der Fig. 2 ist die Curve der Gleichung (9) gezeichnet, darunter die Einheitszeit angedeutet. Fasst die Differenz $\vartheta_2 - \vartheta_1$ die Anzahl a Perioden von der Dauer T, ferner $t_2 - t_1$ ebenso ν Einheiten von dem bekannten Werthe τ, so ist

$$\vartheta_2 - \vartheta_1 = a\,T, \quad t_2 - t_1 = \nu\,\tau,$$

$$T = \frac{\vartheta_2 - \vartheta_1}{t_2 - t_1}\,\frac{\nu}{a}\,\tau.$$

Um die Stärke des Entladungsstromes zu verschiedenen Zeiten ϑ mit dem Galvanometer zu messen, kann man sich der einmaligen oder der mehrmaligen Condensatorladung und -Entladung bedienen.

In dem einen Falle wird der Condensator einfach geladen

und entladen, und man beobachtet den ersten Ausschlag, welchen der Stoss des Entladungsstromes der Nadel ertheilt.

Bei der mehrmaligen Ladung wird der Condensator in der Secunde n mal geladen und entladen. Durch das Galvanometer fliessen in der Secunde daher auch n Stromstösse; diese lenken die Nadel aus der Ruhelage ab wie ein constanter Strom, sobald Schluss und Unterbrechung der Contacte *1* und *2* hinlänglich oft und regelmässig genug erfolgen.

Die Methoden der Multiplication und Zurückwerfung von W. Weber[1]) fallen unter das Verfahren der einmaligen Ladung.

Aus der Literatur möchte ich jetzt erst die Arbeiten anführen von drei Physikern, die sich mit electrischen Schwingungen von grossen Perioden beschäftigt und die Stromstärken ebenfalls galvanometrisch gemessen haben. Daraus ist an dieser Stelle zu erwähnen, wie zur Bestimmung der Schwingungsdauer anderweitig die Abgrenzung der Periodenzeit und die Messung der Einheitszeit erfolgte, und welche Mittel dabei gebraucht worden sind.

Zwei jener Arbeiten sind jüngeren Datums, sie rühren her von Tallqvist[2]) und Seiler[3]) und haben das Studium der Ladungsströme in der Leitung *k*, *1* und Condensator in der Fig. 1 zum Gegenstand. Tallqvist und Seiler benutzten die einmalige Ladung des Condensators und begrenzten die Periodenzeit mit dem Helmholtz'schen Pendelunterbrecher. Die Einheitszeit schafften sie sich mit Hülfe der Pouillet'schen Methode der Zeitmessung.

Ueber Schwingungen der Entladungsströme hat Klemenčič Versuche angestellt. Sie sind enthalten in einem Anhang[4]) zu der Abhandlung über Klemenčič's weiter zurückliegende Bestimmung der Grösse v, des Verhältnisses electrostatisch gemessener Einheiten zu ihrem Werthe im electromagnetischen Maasssystem und in einer sich anschliessenden Abhandlung[5]) „Ueber die Dämpfung electrischer Oscillationen".

---

1) W. Weber, Abhandl. d. k. sächs. Gesellsch. d. Wissensch. **1.** p. 230. 1846.

2) Hj. Tallqvist, Wied. Ann. **60.** p. 248. 1897.

3) U. Seiler, Wied. Ann. **61.** p. 30. 1897.

4) J. Klemenčič, Exner's Rep. **22.** p. 585. 1886.

5) l. c. p. 587.

Klemenčič hat die $n$malige Ladung und Entladung des Condensators angewandt. Seine Unterbrechungsvorrichtung war ein Stimmgabelunterbrecher mit den von Rayleigh[1]) beschriebenen Contacten.

Rayleigh'sche Contacte werden dadurch gebildet, dass ein „metallic dipper", ein gerader Platinstift, in Quecksilber eintaucht in einer zu dessen Oberfläche senkrechten Richtung. Der Stift sitzt an dem Zinken einer electromagnetisch anzuregenden Stimmgabel oder an einem anderen, in Schwingungen zu versetzenden Stiftträger, Lamelle, Saite oder dgl. Das Ganze ist so angeordnet, dass während einer Schwingung die Spitze des Platinstiftes ein Stück ihrer Bahn im Quecksilber zurücklegt.

Die Periodenzeit bei Klemenčič's Versuchen war also ein Bruchtheil der Schwingungsdauer einer Stimmgabel. Die Einheitszeit ermittelte Klemenčič auch nach Pouillet und setzte

$$t = \frac{1}{n}\frac{\varphi}{\Phi},$$

wenn φ und Φ die Ablenkungen der Galvanometernadel durch die Stromstösse, bez. durch den Dauerstrom sind, und wenn der Condensator in der Secunde $n$mal geladen und entladen wird.

4. Berührungsdauer der Metalle eines Rayleigh'schen Contactes. Einstellung des Quecksilbernapfes.

Zu den Beobachtungen der Stromstärken mit dem Galvanometer verwende ich wie Klemenčič die mehrmalige Ladung und Entladung des Condensators. An den Stellen *1* und *2* in der Fig. 1 sind Quecksilbercontacte nach Rayleigh eingeschaltet und werden so geschlossen und unterbrochen, dass die Platinstifte mit einem Phasenunterschiede von 180° schwingen.

Die Dauer des Contactes *2* repräsentirt die Periodenzeit. Diese wird aber nicht erhalten vermittelst einer nach Pouillet für sich getrennt gemessenen Einheitszeit, sondern abgeleitet aus den drei Elementen, welche man nach dem Früheren an der Bewegung eines Punktes unterscheiden kann, wenn er an einem dämpfungsfreie Sinusschwingungen ausführenden Körper markirt ist.

---

1) Rayleigh, Phil. Mag. (5) **21**. p. 10. 1886.

Die Elemente waren die Schwingungsdauer, die Amplitude und ein Stück der Amplitude. An einem Rayleigh'schen Contacte sind dieselben vorhanden, denn der markirte Punkt bietet sich dar als die Spitze des Platinstiftes, und es liegt die Amplitude zwischen den Umkehrpunkten der Stiftspitze, das Amplitudenstück ist gegeben durch den halben, von der Spitze des Stiftes im Quecksilber zurückgelegten Weg, die Schwingungsdauer endlich ist gleich der Schwingungsdauer des Stiftträgers.

Um die Berührungsdauer der Contactmetalle anzugeben, sollen Voraussetzungen sein, dass die Dauer begrenzt wird durch die beiden Momente, in denen die Spitze des Platinstiftes durch die Oberfläche des Quecksilbers hindurchgeht; ausserdem sollen jene Momente von dem Zeitpunkt der Umkehr des Platinstiftes im Quecksilber gleich weit entfernt sein. Die Schwingungsbahn der Stiftspitze mag als geradlinig gelten. Unter diesen Annahmen erhält man die Periodenzeit auf folgende Weise.

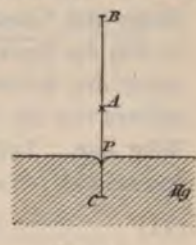


Fig. 3.

Ein Punkt P von der Masse 1 führt auf einer Geraden um die Gleichgewichtslage A in Fig. 3 Sinusschwingungen aus, ohne Dämpfung. Welche Zeit vergeht, wenn während der Bewegung von C nach B der Punkt den Weg CP zurücklegt, und der Abstand $CP = s$, ferner die Amplitude $BC = 2r$ und die Dauer einer vollen Schwingung $= \mathfrak{T}$ gegeben sind?

Bezeichnet x den Abstand des Punktes von A zur Zeit t, so ist seine Bewegung bestimmt durch die Gleichung

$$\frac{d^2x}{dt^2} + c^2 x = 0.$$

Daraus folgt

$$x = a \cos ct + b \sin ct,$$

a und b die willkürlichen Constanten des Integrals, c gegeben durch die Relation

$$\frac{1}{c} = \frac{\mathfrak{T}}{2\pi}.$$

Die Zeit rechne ich von einem Augenblick an, in welchem

P in C umkehrt. Dann sind die Bedingungen zur Bestimmung von a und b, dass für $t = 0$

$$\frac{dx}{dt} = 0 \quad \text{und} \quad x = r$$

ist. Demnach wird

$$x = r \cos c\,t.$$

Wenn der Punkt von C aus das Stück s zurückgelegt hat, so ist

$$x = r - s.$$

Führt man dieses s ein und beachtet den Werth von $1/c$, so erhält man für die zum Durchlaufen von s erforderliche Zeit

$$t = \frac{\mathfrak{T}}{2\pi} \operatorname{arc\,cos}\left(1 - \frac{s}{r}\right).$$

Die horizontale Linie über Hg in Fig. 3 möge die Oberfläche des Quecksilbers andeuten und C die Stelle, an welcher in ihm die Spitze des Platinstiftes umkehrt. Das Stück s stellt somit den halben, während einer vollen Schwingung des Stifthalters von der Spitze des Stiftes im Quecksilber zurückgelegten Weg dar. Zufolge dessen ist, wenn ϑ die Berührungsdauer bezeichnet, $\vartheta = 2t$ und man erhält

$$\vartheta = \frac{\mathfrak{T}}{\pi} \operatorname{arc\,cos}\left(1 - \frac{s}{r}\right). \tag{11}$$

Für s bestehen die Grenzen

$$0 < s < 2r.$$

Das Argument des Arcuscosinus kann daher auch negativ werden. Das tritt ein für $s > r$. Für solche Werthe von s braucht man die Gleichung

$$\operatorname{arc\,cos}(-z) = \pi - \operatorname{arc\,cos} z.$$

Es ist zunächst

$$\cos(\pi - \alpha) = -\cos\alpha.$$

Setzt man weiter

$$\alpha = \operatorname{arc\,cos} z, \quad \text{demnach} \quad -z = -\cos\alpha,$$

so ergiebt sich

$$\operatorname{arc\,cos} z + \operatorname{arc\,cos}(-z) = \pi.$$

Wenn der Platinstift schwingt und in das Quecksilber eintaucht, so liefert die Formel (11) die Lösung der beiden Aufgaben:

A. Gegeben ist die Höhe des Quecksilbernapfes, gesucht wird die Berührungsdauer der Metalle.

B. Gegeben ist die Berührungsdauer, gesucht wird die Einstellung des Napfes, welche zur Erlangung der Dauer nothwendig ist.

Man stellt ein mit Hülfe der Länge s und hat explicite

$$s = 2r \sin^2 \frac{\pi}{2\mathfrak{T}} \vartheta. \tag{12}$$

Die anlässlich der beiden Aufgaben A und B zu bestimmenden Grössen sind

1. die Amplitude der Spitze des Platinstiftes $2r$,
2. die Hälfte s des von ihr während einer vollen Schwingung im Quecksilber zurückgelegten Weges,
3. die Schwingungsdauer $\mathfrak{T}$ des Stiftträgers.

Hiervon erhält man 1. und 2. vermittelst eines Rayleigh'schen Contactes von der aus Fig. 4 ersichtlichen Einrichtung.

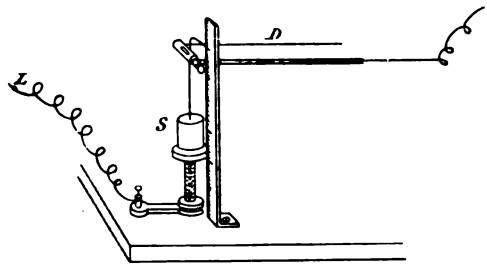


Fig. 4.

Die auf dem Kopfe mit Kreistheilung versehene Stellschraube S trägt den Quecksilbernapf, sodass man ihn allmählich heben und senken kann. Die Höhen des Napfes werden an einer neben S vertical aufgestellten Scala abgelesen. Die Kreistheilung giebt die Hundertstel der Theile auf der Verticalscala an.

Als Träger für den Platinstift dient der Halter D. Seitlich an D ist der Leitungsdraht befestigt, durch welchen die Stromzuführung zu dem Platinstifte erfolgt. Von dem Stift aus durch den Contact ist sodann die Strombahn: Quecksilber, Napf, Stellschraube und der Leitungsdraht L.

Die Amplitude $2r$ bestimmt man aus den Umkehrpunkten, welche ein an dem Halter befindlicher Zeiger auf der Scala angiebt. Hierzu eignet sich gleich das obere Ende des Platinstiftes, wenn es umgebogen und so lang genommen wird, dass es die Theilung der Scala ein wenig bedeckt.

Zum Messen des Weges s legt man auf der Scala einen Ausgangspunkt fest. Als solchen kann man den Umkehrpunkt der Stiftspitze im Quecksilber wählen. Um diesen Punkt auf der Scala abzulesen, habe ich den Contact in einen Stromkreis eingeschaltet und den Quecksilbernapf langsam verschiebend, Schluss und Unterbrechung der Leitung beobachtet, während der Platinstift Schwingungen ausführte. Mit einer gut gearbeiteten Stellschraube, mit reinen Contactmetallen und bei sorgfältiger Aufstellung des den Contact tragenden Apparates ist jene Stelle deutlich herauszufinden. Giebt die Länge l_0 ihre Lage auf der Scala an und man hat den Napf gehoben bis l_n, so ist

$$s = l_n - l_0.$$

Die Schwingungsdauer $\mathfrak{T}$ wird ermittelt auf bekannte Weise.

Will man sie graphisch mit der Schwingungsdauer einer Stimmgabel vergleichen, so empfiehlt es sich, an dem Halter D den Schreibstift an einer Stelle anzubringen, dass die Amplitude seiner Spitze nahezu so gross wird, wie die von der Spitze des Schreibstiftes an dem Stimmgabelzinken gemachten. Wenn man danach die Stimmgabel so anordnet, dass der eine Schreibstift über dem anderen steht, und zur sicheren Führung den berussten Glasstreifen durch eine passend angebrachte Schiene hindurchbewegt, so kann man an den Schreibstiften mit der linken Hand den Glasstreifen vorüber ziehen, während man mit der rechten die Stimmgabel anstreicht. Auf diese Weise entstehen die Curven zum Abzählen von $\mathfrak{T}$ mit Leichtigkeit beim ersten Versuch.

Wo man zum Studium electrischer Schwingungen Contacte nach Rayleigh anwendet, kann es vielfach erwünscht sein von den beiden Stücken: Contactdauer und einzustellende Höhe des Quecksilbernapfes, das eine angenähert zu kennen, wenn das andere gegeben ist, ohne erst nach den beiden Formeln (11) und (12) die Rechnung ausführen zu müssen. Entsprechend den Aufgaben A und B auf p. 695 habe ich deshalb die Berührungszeiten und zugehörigen halben Wege der Spitze des Platinstiftes im Quecksilber für eine Anzahl vorkommender Fälle zusammengestellt. Als Längeneinheit λ wurde ein Centesimaltheil der Kreistheilung auf S in Fig. 4 genommen.

Unter Berücksichtigung der für die Bewegung der Stiftspitze gemachten Voraussetzungen enthält bei einer Schwingungsdauer des Stiftträgers von $\mathfrak{T} = {}^1/_{30}$ sec die folgende Tabelle die Zeiten ϑ in Millionsteln einer Secunde für eine Anzahl Werthe von s, die zu vier Amplituden gehören.

Dem Wachsen des Weges s beim Emporsteigen des Quecksilbernapfes folgend, beginnen die Zahlenreihen am Fusse der Tabelle.

Berührungszeiten der Metalle eines Rayleigh'schen Contactes bei einer Schwingungsdauer des Platinstiftes von $\mathfrak{T} = {}^1/_{30}$ sec.

$2r \cdot 10^{-2}$ / $s \cdot 10^{-2}$ =	16 λ	20 λ	24 λ	28 λ
28 λ				0,033 333
26				27 590
24			0,033 333	25 109
22			27 118	23 120
20		0,033 333	24 411	21 366
18		26 508	22 222	19 740
16	0,033 333	23 496	20 272	18 187
14	25 664	21 034	18 443	0,016 667
12	22 222	18 804	0,016 667	15 146
10	19 348	0,016 667	14 890	13 593
8	0,016 667	14 530	13 061	11 967
6	13 985	12 300	11 111	10 213
4	11 111	9 844	8 922	8 224
2	7 669	6 826	6 215	5 743
0	0,000 000	0,000 000	0,000 000	0,000 000

Die Ganghöhe der benutzten Stellschraube war

$$100\,\lambda = \frac{25}{27}\text{ mm}.$$

Da die Zeit ϑ eine Function des Verhältnisses s/r ist, so sind die Zahlen auch auf andere Längen λ anwendbar.

In Centimetern sind die Werthe der vier Amplituden

$$2r = 1{,}48,\quad 1{,}85,\quad 2{,}22,\quad 2{,}59\text{ cm}.$$

5. Anwendung von mehr als einem Contact. Uebergreifende Contacte. Ein Hebelunterbrecher.

Im Anschluss an das über einen Contact Gesagte sind jetzt Fälle zu betrachten, in denen mehr als ein Contact An-

wendung findet und im Gegensatz zu dem Betrieb mit rotirenden, durch schwingende Körper bedient werden. Theils um *eine* Stelle in jeder von zwei oder mehreren Strombahnen, theils um dieselbe Strombahn an mehreren Stellen zu unterbrechen, hat man Vorrichtungen der gedachten Art in ziemlicher Mannichfaltigkeit construirt. Es seien nur angeführt: der Unterbrecher von Foucault, die von du Bois-Reymond herrührende Form, in anderer Weise ausgeführt von Lewandowsky, ferner der Pendelunterbrecher von Helmholtz, sodann die verschiedenen Stimmgabel- und Saitenunterbrecher, schliesslich der von mir beschriebene Disjunctor.[1])

Ich will annehmen, dass ein Unterbrecher ausgerüstet ist mit lauter Rayleigh'schen Contacten. Jeder einzelne möge die Einrichtung haben, dass nach Herstellung der Strombahn in der Reihenfolge der Leiter: Stellschraube, Quecksilber und Platinstift, die weitere Fortführung des Stromes durch den Stifthalter selbst oder durch eine Leitung erfolgt, welche an dem Stifthalter entlang läuft bis zu einer nahezu in Ruhe bleibenden Stelle, und dass erst von da ab der Strom vermittelst eines leicht federnden Drahtes in die Versuchsanordnung übergeht.

An Stimmgabelunterbrechern sieht man den zweiten Theil der Strombahn auch in anderer Weise hergestellt. Der Strom fliesst durch einen quer über den Zinken gelegten Bügel, sodann durch einen zweiten Contact, aus dessen Quecksilber die Spitze des Platinstiftes nicht heraustritt. Letzteren, gewissermaassen todten Contact, scheidet der kleine Kunstgriff, die Leitung an dem Stifthalter entlang zu führen, aus und ermöglicht es, an seine Stelle einen anderen, wirklichen Unterbrechungscontact zu setzen.

Die besprochene Zeitmessung giebt uns die Mittel an die Hand, bei mehreren Contacten unter den schwingenden Platinstiften den Quecksilbernäpfen die erforderlichen Höhen planmässig ebenso zuzuweisen, wie bei einem einzelnen. Man bewirkt die Einstellungen mit Berücksichtigung der halben, von den Stiftspitzen im Quecksilber zurückgelegten Wege, nachdem

1) Vgl. hierzu ausser der einschlägigen Literatur auch die Abhandl. von A. Dvořák, Westphal's Zeitschr. f. Instrumentenk. **11.** p. 423. 1891.

man zuvor auf Scalen Ausgangspunkte abgelesen hat. Je nach Umständen beachtet man die Differenzen oder die Summen der Wege.

Die folgenden vier Combinationen von Contacten sollen behandelt werden.

Für einen Contact $\varkappa$, dessen Stiftträger die Schwingungsdauer $\mathfrak{T}$ hat, bezeichne allgemein

$\vartheta_\varkappa$ die Berührungsdauer der Metalle,

$2r_\varkappa$ die Amplitude der Spitze des Platinstiftes,

$s_\varkappa$ den halben, von der Spitze im Quecksilber zurückgelegten Weg.

1. Fall. Zwei Strombahnen enthalten die Contacte a und b. Die Schwingungen der Platinstifte haben gleiche Phasen.

Die Anordnung entsteht dadurch, dass die Stifte beide an dem schwingenden Ende eines Stiftträgers sitzen, wie an dem Unterbrecher nach Foucault und an meinem Disjunctor.

Zur Einstellung der Quecksilbernäpfe bilde ich die halbe Differenz der Contactzeiten

$$\delta_0 = \tfrac{1}{2}(\vartheta_b - \vartheta_a).$$

Ist zur Abkürzung

$$\alpha = 1 - \frac{s_a}{r_a},$$

$$\beta = 1 - \frac{s_b}{r_b},$$

so wird

$$\delta_0 = \frac{\mathfrak{T}}{2\pi} \arcsin\left(\alpha\sqrt{1-\beta^2} - \beta\sqrt{1-\alpha^2}\right). \tag{13}$$

Stellt man einen Napf, etwa den von Contact b, so hoch, dass Stift und Quecksilber sich im Schwingungscentrum treffen und trennen, so ist

$$s_b = r_b, \quad \beta = 0.$$

Folglich wird

$$\delta_0 = \frac{\mathfrak{T}}{2\pi} \arcsin\left(1 - \frac{s_a}{r_a}\right).$$

2. Fall. Zwei Strombahnen enthalten die Contacte a und c. Die Schwingungen der Platinstifte unterscheiden sich in den Phasen um 180°.

Man erhält die Phasendifferenz, indem man die Zinken einer Stimmgabel oder die Enden eines zweiarmigen, in Schwingungen zu versetzenden Hebels als Stiftträger benutzt.

Tritt eine derartige Vorrichtung an die Stelle des Bügels B in der Fig. 1, so ist bei der Einstellung der Contacte dafür zu sorgen, dass die Leitung von der Kette zum Condensator geschlossen gehalten wird, während diejenige vom Condensator nach dem Galvanometer unterbrochen ist, und so umgekehrt. Das wird immer geschehen, falls die Stellungen der Näpfe die Bedingung

$$\vartheta_a + \vartheta_c < \mathfrak{T} \quad \text{oder} \quad s_a + s_c < r_a + r_c$$

erfüllen.

Uebergreifende Contacte. In den Fällen 1 und 2 bezieht sich die Zeitmessung auf Intervalle, in welchen die Spitze des Platinstiftes den Umkehrpunkt im Quecksilber enthaltende Amplitudenstücke durchläuft. Da die Spitze die grösste Geschwindigkeit im Schwingungscentrum erlangt, so ist es zum Gebrauch kleiner Zeiträume zweckmässig, ebenso wie bei dem Pendelunterbrecher, Amplitudenstücke zur Verfügung zu haben, auf denen das Schwingungscentrum liegt oder Stücke aus der Nähe derselben. Lässt dieses sich mit Rayleigh'schen Contacten auch erreichen?

Die erwähnten Amplitudenstücke sind verfügbar, wenn man in die Stromleitung zwei Contacte einschaltet, sodass die Stifte mit einem Phasenunterschiede von 180° schwingen, wie im Fall 2, den Quecksilbernäpfen giebt man aber Stellungen, denen zufolge die Stiftspitzen eine gewisse Zeit hindurch sich gleichzeitig im Quecksilber bewegen müssen.

Sind die gewählten Contacte a und c, so ist die Bedingung für die erforderlichen Stellungen

$$\vartheta_a + \vartheta_c > \mathfrak{T} \quad \text{oder} \quad s_a + s_c > r_a + r_c.$$

Für die Dauer δ_π der übergreifenden Contacte erhält man im Verlauf einer halben Schwingung des Stiftträgers, wenn

$$\mathfrak{a} = -1 + \frac{s_a}{r_a},$$

$$\mathfrak{c} = -1 + \frac{s_c}{r_c}$$

gesetzt wird,

$$(14) \qquad \delta_\pi = \frac{\mathfrak{T}}{2\pi} \operatorname{arc\,sin} \left(\mathfrak{a}\sqrt{1-\mathfrak{c}^2} - \mathfrak{c}\sqrt{1-\mathfrak{a}^2}\right).$$

Der Ausdruck hat dieselbe Form wie derjenige δ_o, wenn die Schwingungen der Platinstifte den Phasenunterschied Null haben. Nimmt man

$$s_c = r_c,$$

so vereinfacht sich auch wieder das Argument des Arcussinus.

Der Gebrauch übergreifender Contacte führt zu den weiteren Combinationen:

3. Fall. Ein gewöhnlicher Contact in der einen, zwei übergreifende Contacte in der anderen Strombahn.

4. Fall. In jeder von zwei Strombahnen übergreifende Contacte.

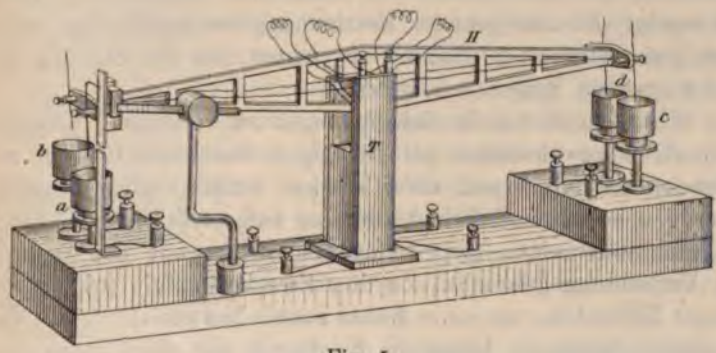


Fig. 5.

Die Formeln zur Einstellung der Näpfe ergeben sich aus (11), (13) und (14) und brauchen an dieser Stelle wohl nicht weiter erwähnt zu werden.

Der Hebelunterbrecher. Einen Unterbrecher mit Hülfe eines zweiarmigen Hebels habe ich für die Versuche dieser Arbeit zusammengestellt. Die Fig. 5 veranschaulicht die wesentlichen Bestandtheile der Hebelvorrichtung.

Auf einem Grundbrett steht ein fester, oben ausgeschnittener Träger T, welcher in den Ausschnitt das auf einer dünnen Axe bewegliche Hebelstück H aufnimmt. Das Stück war aus einem trockenen Fichtenbrett von etwa 5 mm Dicke ausgesägt; die aus der Zeichnung ersichtliche Form hat es erhalten aus Rücksicht auf Stabilität und geringes Gewicht. Die eine Eigen-

schaft ist nothwendig zur Vermeidung von Eigenschwingungen, die andere erleichtert den Betrieb.

An den Enden des Hebels sind Querstäbchen angebracht, und darin je zwei leichte Doppelklemmschrauben befestigt. Einerseits halten die Klemmschrauben die Platinstifte, andererseits geht von jeder von ihnen eine Leitung an *H* entlang bis zur Drehungsaxe, von da durch einen federnden Draht nach dem Träger und daran herab, um auf dem Grundbrett zu enden.

Unter den Platinstiften befinden sich auf Stellschrauben die Quecksilbernäpfe, und es entstehen so die vier Contacte *a*, *b*, *c*, *d* von der in Fig. 4 bereits auseinandergesetzten Einrichtung. Von den Verticalscalen ist in der Fig. 5 nur die zum Contact *a* gehörende gezeichnet. Ich habe dieselbe zerschnitten und das obere Stück verstellbar angebracht. Denn es erwies sich zur genauen Bestimmung der Amplituden leichter, das Scalenstück passend zu richten, als die Stellung des schwingenden Zeigers zu ändern.

Um den Hebel in Schwingungen zu versetzen, benutzte ich einen gewöhnlichen selbstthätigen Stromunterbrecher mit Quecksilbercontact und einer starken Stahllamelle. Derselbe wurde neben dem Hebelunterbrecher aufgestellt, und das Stück *H* vermittelst eines eingeschlagenen Stiftes mit der Lamelle in Verbindung gebracht. Zu dem Zwecke war ein prismenförmiges Klötzchen, mit einer Kante nach oben gerichtet, auf der Lamelle befestigt. Ueber die Kante war ein straff gespannter Kautschukschlauch gezogen. Unter den Schlauch geschoben wurde der Stift auf der Kante so gehalten, dass der Hebel die Schwingungen der Lamelle vollständig mitmachte.

Wenn der Hebelunterbrecher im Gange ist, so können für zwei Strombahnen, unterschieden durch I und II, die angeführten Contactcombinationen verwirklicht werden mit folgenden Schaltungen:

1. Fall, *a* in I, *b* in II;
2. „ *a* „ I, *c* „ II;
3. „ *b* „ I, *a*, *c* „ II;
4. „ *a*, *c* „ I, *b*, *d* „ II.

Hieraus, und aus der über den Rayleigh'schen Contact angestellten Betrachtung ergiebt sich, dass der Hebelunter-

brecher die Vorrichtungen nach Foucault und du Boïs-Reymond, die Saiten- und Stimmgabelapparate, ferner meinen Disjunctor, sodann das Gegenstück des Helmholtz'schen Pendelunterbrechers zur galvanometrischen Beobachtung periodischer Stromstösse in gleichem Maasse übersichtlich und einfach in sich vereinigt.

6. Ausgeführte Bestimmungen der Periodendauer electrischer Schwingungen.

An die Stelle des Bügels *B* in der Fig. 1 wurde der Hebelunterbrecher gesetzt, und die Contactcombination des Falles 2 verwandt; *c* diente als Lade-, *a* als Entladecontact.

Das Galvanometer war ein aperiodisches Spiegelgalvanometer nach Wiedemann, die Dämpfung bewirkte ein Kupferkörper. Der Multiplicator bestand aus fünf Rollen, die mit *A*, *B*, *C*, *D*, *E* bezeichnet werden sollen. Die Rolle *E* hatte wenig Windungen und einen Widerstand von 0,045 Ohm, die vier anderen hatten je 2730 Windungen, davon zwei mit ca. 101 Ohm, zwei mit ca. 100 Ohm Widerstand.

Die Rollen mit grosser Windungszahl wurden als *R* in der Fig. 1 gebraucht und erst alle vier, danach eine von ihnen, sodann zwei eingeschaltet.

Bei allen drei Versuchen benutzte ich die Rolle *E*, um durch sie der Richtung der Entladungsströme entgegengesetzt, einen constanten Strom hindurchzuleiten. Hiermit lenkte ich den Magneten des Galvanometers soweit ab, dass im Fernrohr das Ende der Scala erschien, deren mittlerer Theilstrich 200 die Ruhelage bezeichnete.

Während der Hebelunterbrecher im Gange war, wurde nun der Quecksilbernapf des Entladecontactes langsam gehoben und an der Contactscala die Stelle abgelesen, bei welcher die beginnende Rückwärtsbewegung des Scalenbildes den Eintritt der Berührung von Platinstift und Quecksilber anzeigte. Hiernach wurden bei weiterem Emporheben des Napfes hintereinander dessen Stellungen aufgesucht, bei welchen man im Galvanometer die Umkehrpunkte des Magneten beobachtete.

Bedeuten die Zahlenangaben unter

U die Folgenummern der Umkehrpunkte,

l und r die Scalenablesungen links und rechts,

l_v die jedesmaligen Stellungen des Quecksilbernapfes,

so hatten bei ungeänderter Ladedauer und ungeänderter Capacität des Condensators die mit den 4, 1 und 3 Rollen angestellten Versuche nachstehende Ergebnisse.

I. Rollen $A + B + C + D$.

U	l	r	l_v
Nr. 8	264		26,02
„ 7		273	24,52
„ 6	257		23,32
„ 5		284	21,96
„ 4	236		20,90
„ 3		319	20,08
„ 2	183		19,34
„ 1		380	18,37
„ 0	3		17,65

II. Rolle D allein.
Umkehrpunkte nicht beobachtet.

III. Rollen $C + D$.

U	l	r	l_v
Nr. 10	138		25,64
„ 9		141	24,48
„ 8	137		23,37
„ 7		142	22,66
„ 6	134		21,58
„ 5		146	20,78
„ 4	128		20,00
„ 3		156	19,30
„ 2	114		18,82
„ 1		175	18,32
„ 0	3		17,72

Auf der Contactscala wurde zu Anfang, mehrfach während des Verlaufes und am Schluss der Versuche die Amplitude der Spitze des Platinstiftes bestimmt. Sie hielt sich constant und es waren, wenn der Scalentheil $100\,\lambda = p$ gesetzt wird,

$$2\,r = 16{,}2\,p.$$

Mithin bewirkte die Einschaltung der Rolle D allein keine Schwingungen, sie traten auf bei den Versuchen I und III, und ich zählte bei allen vier Rollen acht, bei den zweien zehn Perioden.

Bezeichnen T_{I} und T_{III} die Dauer, so folgt aus den Anfangs- und Endstellungen des Quecksilbernapfes in I und III zunächst

Anzahl der Perioden	Halber Weg s im Quecksilber	$\arccos\left(1-\frac{s}{r}\right)$
8 T_{I}	8,37 p	91° 54′ 37″
10 T_{III}	7,92	88 43 36

Die zur Berechnung der T noch erforderliche Schwingungszahl des Hebelunterbrechers verglich ich graphisch mit derjenigen einer Stimmgabel. Ich erhielt 20,76 Schwingungen in der Secunde oder

$$\mathfrak{T} = 0{,}04817 \text{ sec.}$$

Folglich ist

$$T_{\mathrm{I}} = \frac{91^\circ 54' 37''}{180^\circ} \frac{0{,}04817}{8} \text{ sec} = 0{,}00307 \text{ sec},$$

$$T_{\mathrm{III}} = \frac{88^\circ 43' 36''}{180^\circ} \frac{0{,}04817}{10} \text{ sec} = 0{,}00237 \text{ sec}.$$

Daher ist das Gesammtresultat:

Versuche	Eingeschaltete Rollen	Beobachtet
I	$A + B + C + D$	$T_{\mathrm{I}} = 0{,}00307$ sec,
II	D	keine Schwingungen,
III	$C + D$	$T_{\mathrm{III}} = 0{,}00237$ sec.

Dasselbe steht mit der Theorie in gutem Einklang. Den Selbstinductionscoefficienten p der Entladeleitung stellen hauptsächlich die Rollen des Galvanometers dar. Erinnert man sich des Ausdruckes für die Schwingungsdauer, so ist mit grosser Annäherung

$$T \text{ proportional } \sqrt{p}.$$

Daher müssen, weil die Rollen nahezu dieselben electrischen Constanten hatten, alle vier eine grössere Schwingungsdauer ergeben, als zwei. In Uebereinstimmung damit ist T_{III} kleiner ausgefallen, als T_{I}.

Zur Entstehung von Schwingungen musste weiter $\frac{1}{2}w < \sqrt{p/c}$ sein. Durch die Einschaltung der einen Rolle D allein da-

gegen war p zu klein geworden, als dass diese Ungleichung noch erfüllt gewesen wäre. Infolgedessen hat sich bei dem Versuch II die Entladung des Condensators in Schwingungen nicht vollzogen.

Mit dem Vorstehenden ist das Wesentliche des über die Bestimmung der Periodendauer zu Sagenden erledigt. Was die Aufnahme der vollständigen Schwingungscurve anlangt, so folgt bei gutem Gange des Hebelunterbrechers der Magnet dem Heben und Senken des Quecksilbernapfes so genau, dass sich das mit dem Fernrohr gesehene Scalenbild vor dem Fadenkreuz so hin- und herschieben lässt, wie ein beweglicher Maassstab vor einem festen Zeiger. Werden demnach zu verschiedenen Zeiten ϑ auch andere galvanometrische Ablenkungen notirt, als gerade die Umkehrstellen des Magneten, so ergeben sich alsbald beliebig viele Curvenpunkte. Man wird dadurch in den Stand gesetzt, je nach der Dauer der Periode kürzere oder längere Wellenzüge hinzuzeichnen.

Bei den Beobachtungen in I und III bin ich indessen vorläufig bei der Bestimmung der Periodendauer stehen geblieben aus einem Anlass, der selbstverständlich ist, aber erwähnt werden soll.

Berechnet man T_{I} mit Hülfe der Anfangs- und Endstellungen des Quecksilbernapfes für 7, 6, 5 . . ., desgleichen T_{III} für 9, 8, 7 . . . Perioden, so ergeben die Reihen beide eine Zunahme der Dauer. So folgt aus I

Perioden	$r - s$	$\arccos\left(1 - \frac{s}{r}\right)$	T_{I}
8	− 0,27	91°54′ 37″	0,00 307 sec
7	+ 1,23	81 15 56	0,00 311
6	+ 2,43	72 32 33	0,00 324
5	+ 3,79	62 6 7	0,00 332

Diese Zunahme rührt her von Nebenumständen, welche verhindern, dass die Spitze des Platinstiftes die durch die einfache Gleichung $x'' + c^2 x = 0$ bestimmte Bewegung mit aller Strenge ausführt. Es bietet das Quecksilber dem eindringenden Stifte einen nicht unbedeutenden Widerstand dar, daneben dürfte der zeitliche Verlauf der Magnetisirung

des Eisenkernes vom Electromagneten, welcher den Hebelunterbrecher treibt, in Betracht kommen. Die Wirkung jener Umstände wird sich experimentell durch Wahl einer Lamelle von möglichst hohem Gewicht reduciren, ausserdem beobachten und durch Correction in Rechnung ziehen lassen.

Die mitgetheilten Versuche habe ich in dem physikalischen Laboratorium in Bonn angestellt. Hr. Prof. Kayser hatte die Freundlichkeit die nothwendigen Mittel zur Verfügung zu stellen. Ich nehme Veranlassung hierfür ergebenst vielen Dank auszusprechen.

Köln, den 30. December 1897.

(Eingegangen 28. Januar 1898.)

5. *Ueber die Beziehung zwischen Fluorescenz und Actinoelectricität; von G. C. Schmidt.*

Um die mannichfachen bei der Luminescenz auftretenden Erscheinungen unter einem einheitlichen Gesichtspunkt zusammenzufassen, haben Hr. E. Wiedemann und ich[1]) die Hypothese aufgestellt, dass in vielen Fällen die durch die absorbirte Lichtenergie in ihre Ionen gespaltenen Molecüle bei ihrer Wiedervereinigung das Fluorescenz- und Phosphorescenzlicht bedingen.[2]) Da nun, wie von uns bei den Haloidsalzen der Alkalimetalle mit voller Sicherheit nachgewiesen, das negative Ion ein grösseres Bestehen hat, zu entweichen, als das positive, so scheint ein inniger Zusammenhang zwischen den actinoelectrischen, d. h. der Zerstreuung der negativen Electricität durch das Licht, und solchen Ionisirungen zu bestehen.[3]) In der folgenden Arbeit möchte ich die Versuche mittheilen, welche ich zur Prüfung der Frage, ob thatsächlich die drei Erscheinungen, Ionisirung, Fluorescenz und Actinoelectricität voneinander abhängig sind, angestellt habe.

Methoden und Apparate.

Es kamen zwei Methoden zur Verwendung, nämlich erstens die von E. Wiedemann und H. Ebert[4]) angegebene und zweitens die von Stoletow[5]), Righi[6]), Elster und Geitel[7]) angewandte. Die erstere heisse der Kürze wegen die dynamische, die zweite die statische. Bei der ersten wurden die zu untersuchenden Präparate, nachdem sie mit einer Zulei-

1) E. Wiedemann u. G. C. Schmidt, Wied. Ann. **56.** p. 246. 1895.

2) Vgl. auch J. Trowbridge u. J. E. Burbank, Sill. Journ. **5.** p. 59. 1898.

3) Hierauf haben Hr. E. Wiedemann und ich in der citirten Abhandlung schon hingewiesen.

4) E. Wiedemann u. H. Ebert, Wied. Ann. **33.** p. 240. 1888.

5) Stoletow, Compt. rend. **106.** p. 1149. 1888.

6) Righi, Journ. de Phys. **7.** p. 153. 1888.

7) Elster u. Geitel, Wied. Ann. **38.** p. 507. 1889.

leitung versehen waren, in einen Porzellantiegel *D*, in welchem sie gelinde erhitzt werden konnten, gebracht und mit dem negativen Pol einer Influenzmaschine verbunden. Gegenüber der Substanz befand sich eine kugelförmige Anode *A*. Parallel hierzu war eine Funkenstrecke *F* geschaltet; dieselbe wurde so eingestellt, dass gerade der Funken in *F* und nicht zwischen *A* und *D* überging. Sobald jedoch die zu untersuchende Substanz belichtet wurde, sank das Entladungspotential an dieser Stelle so bedeutend, dass sich die Electricitäten ausschliesslich hier ausglichen. Zu gleicher Zeit war die von den obigen Verfassern beobachtete auffallende Aenderung der Höhe und des Characters des Tones wahrnehmbar. Diese Methode hat den grossen Vorzug, dass sie leicht ausführbar und schnell eine Entscheidung liefert, ob ein Körper lichtelectrisch empfindlich ist oder nicht; ihr haftet jedoch der Nachtheil an, dass sie nur in wenig Fällen, wo die Oberflächen nicht leicht zerstäuben, Messungen gestattet. Ich habe daher hauptsächlich die zweite Methode in ihrer von J. Elster und H. Geitel angegebenen Form angewendet. In einem

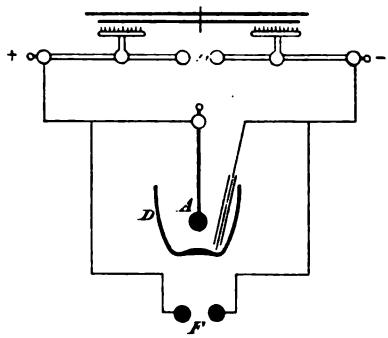


Fig. 1.

an der einen Seite schräg abgeschnittenen kleinen Holzkasten befand sich ein rundes, stark oxydirtes Eisenblech *P*, das vermittelst zweier Siegellackstangen *K* gut isolirt war. Von demselben führte ein Draht zu einem Hankel'schen bez. Hallwachs'schen Electrometer. Gegenüber dem Eisenblech war ein Drahtnetz *N* aus Eisen angebracht, welches mit der Electricitätquelle vermittelst eines Paraffincommutators in Verbindung stand. Als Electricitätsquelle diente eine Accumulatorenbatterie von 1000 Elementen in der von Zehnder[1]) beschriebenen Form. Auf dem Kasten befand sich ein mit einem Quarzfenster versehener Deckel; das Ganze war mit

1) Zehnder, Wied. Ann. **60**. p. 47. 1897.

Stanniol bis auf das Quarzfenster umwickelt und stand mit der Erde in leitender Verbindung. Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, dass das Drahtnetz auf eine bestimmte Spannung geladen wurde, während P mit der Erde in leitender Verbindung stand. Hob man die Erdleitung auf, so ging beim Bestrahlen ein Strom von N nach P über und das Electrometer gab einen Ausschlag. Da das Verfahren von Elster und Geitel ausführlich beschrieben worden ist, so mögen diese kurzen Angaben genügen.

Zur Untersuchung von *flüssigen Lösungen* wurde das Verfahren ein wenig geändert; dieselben befanden sich in einem Quarztrog und standen mit dem Electrometer in leitender Verbindung und wurden von der Seite mit der electrischen Lampe belichtet.

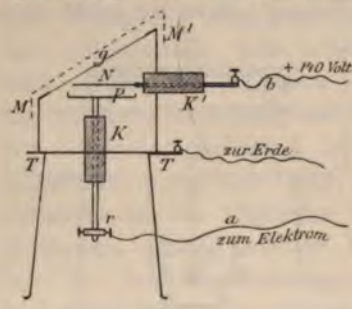


Fig. 2.

Was die Genauigkeit der unten mitgetheilten Messungen anbetrifft, so sind alle Messungen, wenigstens soweit es sich um quantitative Bestimmungen handelt, unter möglichst gleichen Bedingungen angestellt. Die aussergewöhnliche Empfindlichkeit des actinoelectrischen Stromes für jede Veränderung des Flammenbogens erschwert jedoch die quantitativen Beobachtungen nicht wenig. Jedes Erzittern, jede Hemmung des Regulators etc. spiegelt sich in der Grösse des electrometrischen Ausschlages wieder. Dazu kommt, dass die Entfernung zwischen Drahtnetz und Substanz nie so genau regulirt werden kann, dass sie stets die gleiche ist, was sich natürlich ebenfalls bei den Ausschlägen des Electrometers geltend macht. Trotzdem zeigen die am Eosin angestellten einzelnen Messungsreihen, die ich aus diesem Grunde ausführlich mittheile, eine genügende Uebereinstimmung.

Untersuchte Substanzen.

Die untersuchten Substanzen waren theils flüssige Lösungen von Anilinfarbstoffen, theils diejenigen festen Lösungen,

welche Hr. E. Wiedemann und ich[1]) auf ihre Fluorescenz geprüft haben. Eine Reihe von Präparaten war mir auch von Hrn. Dr. Arnold[2]) zur Verfügung gestellt worden. In Betreff der Reinigung und Darstellung der Substanzen verweise ich auf die früheren Abhandlungen.

Versuchsergebnisse.

I. Flüssige Lösungen.

In den nachfolgenden Tabellen theile ich meine Messungsergebnisse mit. Die Zahlen bedeuten Ausschläge des Electrometers, dessen Empfindlichkeit 150 Scalentheile = 1 Volt betrug. Spannung der Ladung 560 Volt. Die in der letzten Columne mitgetheile Differenz ist ein Maass für die actinoelectrische Empfindlichkeit. Eine Zerstreuung der positiven Electricität habe ich niemals beobachten können; ich theile deswegen die betreffenden Electrometerausschläge nicht mit.

Fuchsin, $C_{20}H_{19}N_3 \cdot HCl$.

a) Einfluss des Lösungsmittels.

$^1/_{1000}$ normal.

	belichtet	unbelichtet	Differenz
in Wasser	461	242	219
in Alkohol	257	240	17
in Amylalkohol	231	233	0
in Aceton	235	230	5

Das Fuchsin ist in Wasser also stark lichtelectrisch empfindlich, in Aethyl-, Amylalkohol und Aceton dagegen gar nicht.

b) Einfluss der Verdünnung.

Ausgangslösung Fuchsin, $^1/_{1000}$ normal.

	belichtet	unbelichtet	Differenz	berechnet *A*	berechnet *B*
$^1/_{1000}$ normal	449	230	219	219	219
4fache Verd.	305	233	102	58	109
9 „ „	284	227	57	24	73
25 „ „	260	236	34	9	44
100 „ „	244	233	16	2,2	22

Die Empfindlichkeit nimmt nicht proportional der Concentration ab, wie der Vergleich zwischen den beiden Columnen „Differenz“ und „berechnet *A*“ zeigt, *sondern ungefähr proportional der Quadratwurzel aus der Concentration.* Die unter

1) E. Wiedemann u. G. C. Schmidt, Wied. Ann. **54.** p. 604. 1895; **56.** p. 201. 1895.

2) Arnold, Wied. Ann. **61.** p. 313. 1897.

dieser Voraussetzung berechneten Werthe, die in der letzten Columne unter „berechnet B“ verzeichnet stehen, stimmen ungefähr mit den beobachteten Werthen überein.

Das Fuchsin ist in wässeriger Lösung ein Leiter der Electricität, in Aceton, Aethyl- und Amylalkohol ist die Leitfähigkeit Null. Parallel hiermit geht die actinoelectrische Empfindlichkeit. Da ausserdem der Einfluss der Verdünnung sich so geltend macht, wie es die Dissociationsisotherme verlangt, so liegt die Vermuthung nahe, dass in diesem Fall die Zerstreuung der Electricität an das Vorhandensein von Ionen geknüpft ist.

Methylviolett. Da sich das Methylviolett in seiner Constitution vom Fuchsin nur dadurch unterscheidet, dass sechs Wasserstoffatome durch die Methylgruppe ersetzt sind, so wäre zu erwarten gewesen, dass sich beide Farbstoffe in ihrem lichtelectrischen Verhalten völlig analog verhalten würden. Die Messungen zeigen jedoch, dass dies nicht der Fall ist.

Methylviolett, $C_{19}H_{11}(CH_3)_6N_3 \cdot HCl$ (gesättigte Lösungen).

	belichtet	unbelichtet	Differenz
in Wasser	520	280	240
in Alkohol	480	323	157
in Amylalkohol	475	300	175
in Aceton	416	333	83

Zwar nimmt auch beim Methylviolett die *Lichtempfindlichkeit mit der Anzahl der Ionen ab, aber beide Erscheinungen gehen nicht parallel.*

Malachitgrün, $C_6H_5—C(OH)\left\langle \begin{matrix} C_6H_4—N(CH_3)_2 \\ C_6H_4—N(CH_3)_2 \end{matrix} \right. \cdot (COOH)_2$.

Zur Verwendung kam das oxalsaure Salz.

Concentration 0,01 g in 10 g Wasser.

	belichtet	unbelichtet	Differenz
	181	96	85
nach Zusatz von oxals. Ammon	217	120	97
nach Zusatz von KJ [1])	160	97	73
Malachitgrün in Alkohol	185	100	85
„ „ Amylalkohol [2]) (gesättigte Lösung)	174	124	50
Malachitgrün in Aceton [2]) (gesättigte Lösung)	253	206	47

1) Es schied sich etwas Farbstoff in Flocken aus.

2) Das Malachitgrün löste sich sehr schwer auf.

Magdalaroth fluorescirt in Alkohol, Amylalkohol und Aceton sehr stark, nur die ersteren beiden Lösungen waren lichtelectrisch empfindlich, die letztere nicht.

Eosin. Die ausgedehntesten Messungen habe ich an Eosin gemacht, da sich dieser Farbstoff wegen seiner bekannten chemischen Constitution und Ionisationsverhältnisse vorzüglich eignet, um einen etwaigen Zusammenhang zwischen Ionisirung, Fluorescenz und Actinoelectricität darzuthun. Das Eosin oder Tetrabromfluorescein, $C_{20}H_8Br_4O_5$, ist eine ziemlich starke zweibasische Säure. Nach den Untersuchungen von Hrn. Buckhingham[1]) ist in wässerigen Lösungen die Fluorescenz an die Ionen gebunden; alle Einflüsse, welche die Fluorescenz herabdrücken, müssten also, falls diese Erscheinung mit der Actinoelectricität in einem irgendwie leicht erkennbaren Zusammenhang stünden, auch die lichtelectrische Empfindlichkeit vermindern.

a) *Einfluss der Verdünnung.* Wenn man eine concentrirte Lösung von Eosin durch Zusatz von Wasser verdünnt, so nimmt die Zahl der Eosinmolecüle in der Volumeneinheit ab. Da aber mit der Verdünnung die Dissociation zunimmt, so muss, falls das Zerstreuungsvermögen der negativen Electricität *nur* von den Ionen herrührt, die actinoelectrische Empfindlichkeit nicht so schnell abnehmen wie die Concentration. Die Messungen bestätigen dies.

Eosin, $^1/_{500}$ normal.

	belichtet	unbelichtet	Differenz
Ursprüngliche Lösung	210	125	55
doppelte Verdünnung	188	150	38
vierfache Verdünnung	167	147	20

Da das Eosin nicht sehr lichtempfindlich ist, so gelang es mir nicht, einigermaassen zuverlässige Werthe bei noch grösseren Verdünnungen zu erhalten.

b) *Einfluss von Säuren, Basen und Neutralsalzen.* Wenn man einem theilweise dissociirte Stoffe enthaltenden Systeme einen Ueberschuss eines Dissociationsproductes zugiebt, so muss nach dem Massenwirkungsgesetz die Dissociation zurückgedrängt werden. Hinzufügen einer Säure vermehrt die vor-

1) Buckhingham, Zeitschr. f. physik. Chem. **14.** p. 129. 1894.

handene Menge Wasserstoffionen, und folglich geht die Dissociation und damit auch die Fluorescenz zurück.

Basen bilden mit Eosin stark dissociirte Salze; in grossem Ueberschuss drängen die ersteren ebenfalls die Dissociation zurück, besonders wenn sie stark sind.

Wenn dem Eosin ein Neutralsalz zugegeben wird, so geht eine Reaction von der Form

$$\text{Eosin } H_2 + 2\,NaCl \rightleftarrows \text{Eosin } Na_2 + 2\,HCl$$

vor sich. Wenn das Salz in grossem Ueberschuss vorhanden ist, so wird fast die ganze Menge des sauren Wasserstoffs des Eosins durch Metall ersetzt; aber wegen des grossen Ueberschusses wird viel von dem nichtdissociirten Eosinsalz gebildet. Säuren, Basen und Neutralsalze in grossem Ueberschuss drängen also die Ionisirung und Fluorescenz zurück und müssten daher, falls diese beiden Erscheinungen mit der Actinoelectricität im Zusammenhange stünden, die lichtelectrische Empfindlichkeit ebenfalls vermindern.

Die Messungen, welche ich, um dies zu prüfen, angestellt habe, wurden in der Weise ausgeführt, dass zuerst die Lösung des Eosins untersucht und darauf, während Drahtnetz, Lichbogen etc. genau ihre Lage beibehielten, der Lösung mehrere Stücke des festen Salzes zugefügt wurden.

Einfluss von Neutralsalzen.

Eosin in Wasser, $^1/_{500}$ normal.

Ausschlag nach	1	2 Min.	
belichtet	146	216	Differenz 90
„	146	216	
unbelichtet	100	122	
„	100	122	

Nach Zusatz von Jodkalium.

belichtet	138	211	Differenz 85
„	146	207	
unbelichtet	106	119	
„	104	130	

Eosin in Wasser, $^1/_{500}$ normal.

belichtet	120	187	Differenz 76
„	117	174	
unbelichtet	70	105	
„	74	105	

Nach Zusatz von Jodnatrium.

Ausschlag nach	1	2 Min.	
belichtet	106	175	Differenz 72
„	106	156	
„	104	164	
unbelichtet	49	85	
„	65	95	
„	66	96	

Eosin in Wasser, $^1/_{500}$ normal.

belichtet	163	271	Differenz 94
„	164	266	
unbelichtet	112	175	
„	98	170	

Nach Zusatz von NaCl.

belichtet	172	264	Differenz 91
„	149	259	
unbelichtet	120	168	
„	115	175	

Zusätze von Jodkalium, Jodnatrium, Chlornatrium setzen, wie aus diesen Messungen hervorgeht, die lichtelectrische Empfindlichkeit des Eosins nicht herab, während die Fluorescenz beinahe vernichtet wurde. Ebensowenig konnte ein Einfluss von Bromkalium, Bromnatrium, Chlorkalium etc. beobachtet werden. Da die Lösungen dieser Salze selbst nicht lichtelectrisch empfindlich sind, so kann diese Thatsache nicht etwa dadurch erklärt werden, dass die Verminderung der actinoelectrischen Empfindlichkeit des Eosins durch diejenige des Jodkaliums etc. compensirt wird.

Einfluss von Basen.

Eosin in Wasser, $^1/_{1500}$ normal.

Ausschlag nach	1	2 Min.	
belichtet	184	244	Differenz 28
„	180	240	
„	183	242	
„	190	256	
unbelichtet	175	224	
„	160	212	

Nach Zusatz von KOH.

belichtet	202	252	Differenz 32
unbelichtet	108	220	

Zusatz von Natriumhydrat drückte ebenfalls die Lichtempfindlichkeit nicht herab.

Einfluss von Säuren.

Eosin, $^1/_{500}$ normal.

Ausschlag nach	1	2 Min.	
belichtet	148	216	Differenz 90
unbelichtet	100	122	

Nach Zusatz von HCl.

belichtet	140	218	Differenz 86
unbelichtet	98	122	

	belichtet	unbelichtet	Differenz
Eosin in Alkohol	182	156	26
Eosin in Aceton	170	152	18
Eosin in Amylalkohol	225	170	55

Die hier untersuchten Farbstoffe sind auch im festen Zustand lichtelectrisch empfindlich.

Aus den in den obigen Tabellen mitgetheilten Zahlen folgt, dass *Ionisirung, Fluorescenz und lichtelectrische Empfindlichkeit in keinem leicht erkennbaren Zusammenhange stehen.* Zwar sprechen die mitgetheilten Versuche beim Fuchsin dafür, dass wenigstens bei diesem Farbstoff das Zerstreuungsvermögen der negativen Electricität an das Vorhandensein von Ionen gebunden ist, aber da dies bei dem in seiner Constitution vollkommen analogen Methylviolett nicht der Fall ist, so dürfte der obige Schluss auch für das Fuchsin kaum Geltung haben. Beim Eosin, Malachitgrün etc. ist die lichtelectrische Empfindlichkeit stets dieselbe, gleichgültig ob die Ionisation und Fluorescenz gross oder gering ist. Diese drei Erscheinungen sind daher, soweit sich bis jetzt übersehen lässt, nicht voneinander abhängig.

Gegen diesen Schluss, wenigstens soweit er die Beziehung zwischen Fluorescenz und Lichtelectricität betrifft, scheinen

eine Reihe Beobachtungen der Herren Elster und Geitel[1]) zu sprechen; gerade von dieser Hypothese ausgehend ist es ihnen gelungen, zuerst einige lichtelectrisch empfindliche Substanzen, wie Flussspath, Balmain'sche Leuchtfarbe etc. aufzufinden. Da es daher möglich schien, dass im festen Aggregatzustand Fluorescenz und Zerstreuungsvermögen der negativen Electricität Hand in Hand gingen, so habe ich noch eine grosse Anzahl von einheitlichen festen Körpern und festen Lösungen hieraufhin untersucht. Da von Cantor[2]) u. a. die Actinoelectricität auf chemische Processe zurückgeführt worden ist, so habe ich noch besonders mein Augenmerk auf solche feste Körper gerichtet, die durch Kathoden- oder Lichtstrahlen zersetzt werden.

II. Einheitliche Körper.

In den nachfolgenden Tabellen theile ich meine Messungsergebnisse mit. Wenn die Substanzen leiteten, habe ich sie nach beiden oben beschriebenen Methoden, der statischen und dynamischen, untersucht. Die in der letzten Columne verzeichneten Differenzen sind in der Weise berechnet worden, dass zuerst der Unterschied zwischen den Electrometerausschlägen mit und ohne Belichtung gebildet wurde; ergab sich ferner bei positiver Ladung der Substanz am Licht eine grössere Zerstreuung als in der Dunkelheit, so wurde diese Differenz noch von der vorigen abgezogen. Die Gesammtdifferenz, welche in der letzten Columne verzeichnet steht, giebt ein Maass für die lichtelectrische Empfindlichkeit.

Die Substanzen kamen meist in Form von Pastillen[3]) zur Untersuchung; es wurde dadurch der grosse Vortheil erreicht, dass in der Dunkelheit beinahe nichts von der Substanz convectiv von der Eisenscheibe zu dem Drahtnetz gelangte. Abgelesen wurden die Ausschläge nach drei Minuten, nachdem die Erdleitung aufgehoben war.

---

1) Elster und Geitel, Wied. Ann. **38.** p. 507. 1889; **44.** p. 722. 1891.

2) M. Cantor, Sitzungsber. K. Acad. Wiss. Wien **102.** p. 1188. 1893.

3) J. Rosenthal, Wied. Ann. **43.** p. 700. 1891; C. Fritsch, Wied. Ann. **60.** p. 303. 1896.

Tabelle I.[1])

Körper, welche sich durch Licht zersetzen.

Substanz	Fluorescenzfarbe unter den Kathodenstrahlen.	dynam. Methode	statische Methode				Diff.
			neg. Ladung		pos. Ladung		
			belicht.	nbel.	belicht.	unbel.	
Chlornatrium	weisslich	—	35	30	—	—	0
Bromnatrium	blauweiss	—	21	20	—	—	0
Jodnatrium	weiss	—	24	28	—	—	0
Fluornatrium	röthlich	—	20	22	—	—	0
Quecksilberchlorid	orange	stark	50	20	10	7	27
Silberchlorid	grün	„	400	33	31	26	362
Silberbromid	blauviolett	„	415	17	26	18	390
Silberjodid	blauviolett	„	377	26	19	17	349
Bleibromid	gelb	„	20	21	10	9	0

Die Ladung betrug 560 Volt. Empfindlichkeit des Electrometers 1 Volt = 150 Scalentheile.

Aus der Tabelle lässt sich entnehmen, dass die Haloidsalze des Silbers stark lichtelectrisch empfindlich sind, die Haloidsalze der Alkalimetalle dagegen gar nicht. Ein Zusammenhang zwischen Fluorescenz und Photoelectricität besteht auch bei diesen Körpern nicht, da sie sämmtlich am Licht kaum oder gar nicht, unter den Kathodenstrahlen dagegen alle fluoresciren. Noch viel deutlicher tritt dies an den in Tab. II (vgl. nächste Seite) aufgeführten Körpern hervor, welche, obwohl sie zum Theil durch keine Mittel zur Fluorescenz erregt werden, dennoch stark lichtelectrisch empfindlich sind.

Die Beobachtungsdauer betrug drei Minuten, beim Kupfersulfid und Chromsulfid eine Minute.

Nicht lichtelectrisch empfindlich nach der statischen Methode untersucht waren Lithiumsulfat, Calciumchlorid, Calciumsulfat, Barium- und Strontiumchlorid, Barium- und Strontiumsulfat, Cadmiumoxyd, Cadmiumchlorid, Cadmiumjodid, Cadmiumnitrat, Cadmiumcarbonat, Cadmiumsulfat, Quecksilber-

1) Wie von E. Wiedemann und mir nachgewiesen, zersetzen sich auch die Alkalihalogenide am Licht, wenn auch nur in geringem Maasse. Wied. Ann. **64.** p. 88. 1898.

sulfat, Eisensulfat, Nickelsulfat, Kupfersulfat etc. Dagegen fand stets eine sehr starke Zerstreuung der negativen Electricität bei Belichtung statt, falls diese Körper die Kathode der Funkenstrecke bildeten.

Tabelle II.

Körper, welche sich unter den Kathoden- oder Lichtstrahlen nicht zersetzen.

Substanz	Fluorescenz	dynam. Methode	statische Methode				Diff.
			neg. Ladung		pos. Ladung		
			belicht.	unbel.	belicht.	unbel.	
Kaliumnitrat	—	stark	32	35	46	50	0
Kupfersulfid	—	„	422	23	9	9	399
Kupferjodid	violett	„	110	85	61	50	16
Kupferoxyd	—	„	480	90	60	65	395
Zinkoxyd	glänz. grün	„	116	110	98	95	12
Schwefelzink	schwach weiss	„	90	78	70	56	0
Schwefelzink (Sitot'sche Blende)	prachtvoll grünweiss	„	155	109	89	102	59
Zinksulfat	hellweiss	„	61	46	70	77	22
Schwefelantimon	—	„	100	105	67	60	0
Schwefelzinn	—	„	80	84	—	—	0
Schwefelwismuth	—	„	400	120	90	91	280
Schwefelmangan	—	„	95	95	—	—	0
Schwefelchrom	—	„	400	41	36	37	359
Schwefeleisen	—	„	220	120	84	84	100

Mit Ausnahme der Uranverbindungen und Thoriumverbindungen scheinen alle Körper, wenigstens soweit sie das ultraviolette Licht absorbiren, bei höheren Potentialen lichtelectrisch empfindlich zu sein.

Ich habe, abgesehen von den ebenerwähnten zwei Elementen und deren Verbindungen, bisher keinen Körper gefunden, der hiervon eine Ausnahme bildete, trotzdem ich Verbindungen der verschiedenartigsten Elemente, z. B. alle die

in Wiedemann's Annalen[1]) aufgeführten einheitlichen festen Körper untersucht habe.

Uransalze. Dieselben sind eingehend von den Herren H. Becquerel[2]) und Elster und Geitel[3]) untersucht worden. Alle Salze des Urans und das Metall selbst zerstreuen die negative und positive Electricität gleich gut. Dabei sind sie, wie die Herren Elster und Geitel bewiesen, nicht lichtelectrisch empfindlich. Ich habe die Versuche der letzten beiden Forscher wiederholt mit demselben Ergebniss. Auch nach der dynamischen Methode konnte ich nie einen Einfluss des Lichts beobachten. Ganz analog den Uransalzen verhalten sich die Verbindungen des Thoriums[4]), worauf ich später noch ausführlich zurückkommen werde.

Uran und Thor und ihre Verbindungen sind die einzigen Körper, welche, obwohl sie das ultraviolette Licht stark absorbiren, dennoch lichtelectrisch unempfindlich sind.

III. Feste Lösungen.

Von den vielen festen Lösungen, welche ich untersucht habe, theile ich nur die Resultate an einigen wenigen mit, da an fast allen mit Ausnahme einiger Sulfide und Oxyde, die negative Electricität bei der Belichtung bei niedrigen Potentialen *nicht zerstreut wurde.*

Nicht lichtelectrisch empfindlich waren Cadmiumsulfat + x Nickelsulfat, Magnesiumsulfat + x Kupfersulfat, Zinksulfat + x Mangansulfat, Magnesiumsulfat + x Nickelsulfat, Baryumcarbonat + x Kupfercarbonat, Calciumcarbonat + x Kupfercarbonat etc. und die Bestandtheile dieser festen Lösungen an und für sich.

Aus der Tab. III (vgl. folgende Seite) lassen sich einige Regelmässigkeiten entehmen.

1) E. Wiedemann und G. C. Schmidt, **56.** p. 201 f. 1896.

2) H. Becquerel, Compt. rend. **122.** p. 559 u. 790. 1896.

3) Elster und Geitel, Zehnter Jahresber. Ver. Naturwissensch. Brauschweig 1896.

4) Wie das Uran so sendet auch das Thorium besondere Strahlen aus. Eine kurze Notiz über die mit diesen beiden Elementen und deren Verbindungen erhaltenen Resultate ist in den Verhandl. d. Phys. Gesellsch. zu Berlin Nr. 5 1898 erschienen. In allernächster Zeit soll über das lichtelectrische Verhalten der Thorsalze und zahlreicher organischer Substanzen, die mit denselben manche Aehnlichkeit besitzen, ausführlich berichtet werden.

Tabelle III.

Substanz	Fluorescenz	statische Methode				Diff.
		neg. Ladung		pos. Ladung		
		bel.	unbel.	bel.	unbel.	
$CaSO_4$	schw. gelbröthl.	73	61	58	52	6
$MgSO_4$	roth	96	104	—	—	0
Na_2SO_4	schw. bläulich	82	68	57	51	8
$MnSO_4$	—	45	32	39	32	6
$CaSO_4 + x Mn_4SO_4$	intensiv grün	95	67	93	74	9
$MgSO_4 + x Mn_4SO_4$	„ roth	84	82	87	86	1
$Na_2SO_4 + x MnSO_4$	„ gelb	93	101	—	—	0
CaS	weissgelb	67	60	59	58	6
BaS	gelblich weiss	84	86	—	—	0
SrS	weiss	90	90	—	—	0
$CaS + x Cu_2S$	prachtvoll blau	465[2]	35	27	23	426
$BaS + x Cu_2S$	roth	215	51	62	50	152
$SrS + x Cu_2S$	weissgrün	265	171	68	59	185
$ZnS + x Cu_2S$	blau	363	63	74	62	288
CaS + Chromsulfid	weiss	271[2]	35	29	29	236
CaS + Eisensulfid	—	130	95	62	68	35
CaS + Silbersulfid	—	143	90	86	80	53
ZnS + Sibersulfid	—	168	144	136	130	18
CaS + Wismuthsulfid[1]	bläulich	120	118	—	—	0
CaS + Caesium	schön weiss	390[2]	20	30	30	370
SrS + Wismuthsulfid[1]	gelbroth	110	105	—	—	0
BaS + CaS + ZnS	weiss	95	95	96	90	0
$Al_2O_3 + CuO$	grün mit rothen u. blauen Stellen	150	57	59	58	92
Al_2O_3 + Spur CuO	roth	210	150	125	120	5 6
Uran in $BaCO_3$	gelb	230	221	246	257	0
Uran in $CaCO_3$	gelb	235	241	210	206	0
Uran in Al_2O_3	gelb	246	240	230	236	0

1. *Die festen Lösungen lichtelectrisch unempfindlicher Körper sind ebenfalls lichtelectrisch unempfindlich.* Das Magnesiumsulfat und Mangansulfat sind z. B. lichtelectrisch unempfindlich, und ebenso ist es die feste Lösung $MgSO_4 + MnSO_4$.

1) Bei grossem Gehalt an Wismuthsulfid ist der Körper etwas lichtelectrisch empfindlich.

2. *Körper, welche lichtelectrisch empfindlich sind, behalten diese Eigenschaften auch in fester Lösung bei.* Als Beispiele sind in der Tabelle die festen Lösungen von Kupfersulfid und Kupferoxyd angeführt. Im Calciumsulfid, Bariumsulfid, Strontiumsulfid und Zinksulfid wird, wenn sie absolut rein sind, die negative Electricität bei der Belichtung nicht zerstreut; sobald aber nur Spuren von dem stark lichtelectrisch empfindlichen Kupfersulfid in diese Substanzen gebettet wird, werden sie ebenfalls actinoelectrisch empfindlich. Auf die Zerstreuung der negativen Electricität am Calciumsulfid, das etwas Wismuthsulfid gelöst enthält, hat dagegen das Licht keinen Einfluss, da beide Bestandtheile an und für sich lichtelectrisch nur wenig empfindlich sind. Die von den Herren Elster und Geitel[1]) entdeckte Thatsache, dass die Balmain'sche Leuchtfarbe lichtelectrisch empfindlich ist, rührt daher wahrscheinlich von ihrem Gehalt an Kupfersulfid her.

3. *Die festen Lösungen, welche Uransalze enthalten, sind, ebenso wie die reinen Uranverbindungen, lichtelectrisch unempfindlich; sie zerstreuen aber schon in der Dunkelheit die positive und negative Electricität gleich gut.*

4. *Eine Beziehung zwischen Fluorescenz und Zerstreuung der negativen Electricität durch das Licht lässt sich nicht erkennen.* Das prachtvoll luminescirende $SrS + x\,Cu_2S$ ist z. B. stark lichtelectrisch empfindlich, das ebensoschön fluorescirende Strontiumsulfid $+ x$ Wismuthsulfid dagegen gar nicht.

IV. Durch Kathodenstrahlen veränderte Substanzen.

Während die bisher mitgetheilten Beobachtungen *nicht* zu Gunsten der von den Herren Elster und Geitel, E. Wiedemann und mir aufgestellten Annahme sprechen, dass Fluorescenz und Actinoelectricität parallel gehen, ergiebt sich aus zahlreichen Versuchen, *dass manche derjenigen Substanzen, welche nach der Behandlnng mit Kathodenstrahlen eine intensive Thermoluminescenz zeigen, auch lichtelectrisch empfindlich sind.* Doch st in allen Fällen mit Ausnahme der von den Herren Elster und Geitel[2]) genau untersuchten Subchloriden der Alkalihaloide

1) Elster und Geitel, Wied. Ann. **38**. 507. 1889.
2) Elster und Geitel, Wied. Ann. **62**. p. 599. 1897.

die lichtelectrische Empfindlichkeit sehr gering. In der folgenden Tabelle habe ich einige Beispiele zusammengestellt.

Tabelle IV.

Mit Kathodenstrahlen behandelte Substanzen.

Substanz	Thermo-luminescenz	statische Methode				Differenz
		neg. Ladung		pos. Ladung		
		belicht.	unbel.	belicht.	unbel.	
$MgSO_4 + x MnSO_4$ [1])	intensiv roth	169	131	140	130	28
$MgSO_4 + x CuSO_4$	—	210	220	—	—	0
$MgSO_4 + x CoSO_4$	—	220	222	230	226	0
$CdSO_4 + x ZnSO_4$	intensiv gelb	156	143	141	142	13
$CaSO_4 + x MnSO_4$	intensiv grün	169	131	142	130	26
10 g $CaSO_4$ + 0,1 $MnSO_4$ + 1 g $CaSO_4$	—	170	190	—	—	0
$ZnSO_4 + x MnSO_4$ + $CaSO_4$	intensiv grün	127	102	100	101	25
$ZnSO_4 + x MnSO_4$ + $CaSO_4$	intensiv roth	175	130	126	130	45

Wie aus der Tabelle [2]) hervorgeht, sind die intensiv thermolumineseirenden Körper etwas lichtelectrisch empfindlich, die anderen dagegen nicht. Weitere Regelmässigkeiten habe ich nicht auffinden können, da in allen Fällen die Differenzen der Electrometerausschläge in der Dunkelheit und bei Belichtung dieser Körper die Beobachtungsfehler nur um Weniges überschritten.[3])

Resultate.

1. Aus den an flüssigen Lösungen angestellten Messungen geht hervor, dass Ionisation und Fluorescenz nicht in einem

1) Die Beobachtungsdauer betrug wieder drei Minuten.

2) Ausser den in der Tabelle aufgeführten festen Lösungen wurden noch die meisten der von E. Wiedemann und mir (l. c.) dargestellten festen Lösungen untersucht.

3) Ob zur Erklärung des verschiedenen Verhaltens der photo- und thermolumineseirenden Körper die Wied. Ann. **56**. p. 246 angestellten Betrachtungen herangezogen werden können, dass bei den ersteren die das Leuchten hervorrufenden Atome nur wenig aus ihrer gegenseitigen Wirkungssphäre herausgerückt worden sind, während bei dem thermolumineseirenden Körper die Atome sich weit voneinander entfernt haben, müssen spätere Untersuchungen zeigen.

unmittelbaren Zusammenhang mit der lichtelectrischen Empfindlichkeit stehen.

2. Auch bei einheitlichen festen Körpern und festen Lösungen gehen Fluorescenz und actinoelectrische Empfindlichkeit nicht parallel.

3. Mit Ausnahme von Uran und Thorium und deren Verbindungen sind alle Körper, soweit sie das ultraviolette Licht absorbiren, bei hohen Potentialen lichtelectrisch empfindlich.

4. Uran und Thorium und deren Verbindungen zerstreuen die positive Electricität ebenso gut wie die negative.

5. Die festen Lösungen lichtelectrisch empfindlicher Körper sind ebenfalls lichtelectrisch empfindlich.

6. Feste Körper, welche lichtelectrisch empfindlich sind, behalten diese Eigenschaft auch in fester Lösung bei.

7. Die festen Lösungen, welche Uransalze enthalten, sind lichtelectrisch unempfindlich; sie zerstreuen aber schon in der Dunkelheit die positive und negative Electricität gleich gut.

8. An denjenigen Körpern, welche nach der Bestrahlung mit Kathodenstrahlen beim nachherigen Erwärmen am intensivsten thermoluminesciren, wird die negative Electricität unter dem Einfluss des Lichts am stärksten zerstreut.

Erlangen, Physikal. Institut, 7. Februar 1898.

(Eingegangen 12. Februar 1898.)

6. *Ueber Schmelzpunkterhöhung durch Druck und den continuirlichen Uebergang vom festen zum flüssigen Aggregatzustand; von Adolf Heydweiller.*

1. Ueber den Einfluss des Druckes auf die Schmelztemperatur liegen aus den letzten Jahren Versuche der Herren Damien[1]) und Demerliac[2]) vor; hiernach soll die Schmelztemperatur nicht proportional, sondern stark verzögert mit dem Druck zunehmen bis zu einem Maximum, das bei Naphtalin etwa 20°, bei den übrigen untersuchten Substanzen (Benzol, p-Toluidin, α-Naphtylamin, Diphenylamin, α-Nitronaphtalin) wenige Grade über dem normalen Schmelzpunkt liegen und bei verhältnissmässig geringen Drucken (1200 Atm. bei Naphtalin, 330 Atm. bei Benzol und weniger als 200 Atm. bei den übrigen Substanzen) erreicht sein soll. Nach Damien soll bei weiterer Drucksteigerung der Schmelzpunkt wieder sinken, was Demerliac nicht bestätigt fand.

Diese Ergebnisse sind an sich wenig wahrscheinlich, denn nach der bekannten Beziehung zwischen absoluter Schmelztemperatur T, Schmelzdruck, -Dilatation, und -Wärme, p, Δv und r:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T.\Delta v}{r}$$

würde für $dT/dp = 0$ auch $\Delta v = 0$ sein müssen, also ein fest-flüssiger kritischer Zustand erreicht sein; bei einem solchen wäre andererseits aber auch $r = 0$, und aus der Analogie mit dem flüssig-gasförmigen kritischen Zustand wäre zu schliessen, dass dT/dp zwar abnimmt mit steigender Temperatur, aber nicht verschwindet, vielmehr auch beim kritischen Punkt einen durchaus endlichen Werth behält.

Sie sind aber auch im Widerspruch mit früheren Beobachtungen der Herren Amagat[3]) und Barus[4]), von denen

1) Damien, Compt. rend. **112.** p. 785. 1891.
2) Demerliac, Compt. rend. **122.** p. 1117. 1896; **124.** p. 75. 1897.
3) Amagat, Compt. rend. **105.** p. 165. 1887.
4) Barus, Sill. Journ. (3) **42.** p. 125. 1891.

der erste noch bei 22° und etwa 700 Atm. ein Erstarren des Benzols, der zweite ein Schmelzen des Naphtalins erst bei 130° und 1500—1600 Atm., also bei weit höheren, als den oben angegebenen maximalen Schmelzpunkten beobachtete. Unter Voraussetzung von Proportionalität zwischen Schmelztemperatur und Druck würde der Schmelztemperatur 22° des Benzols ein Schmelzdruck von etwa 560 Atm., und der 130° des Naphtalins ein solcher von etwa 1500 Atm. entsprechen; man sieht, dass hiernach die Schmelztemperatur nahe proportional oder nur schwach verzögert mit dem Druck zunimmt, jedenfalls bei weitem nicht in dem Maasse, wie die Herren Damien und Demerliac behaupten.

Zur weiteren Aufklärung dieses Widerspruches habe ich einige Versuche unternommen, deren Princip von R. Bunsen[1]) herrührt; sie entsprechen vollkommen dem bekannten Versuch zur Demonstration des Cagniard de la Tour'schen kritischen Zustandes und sind in derselben Weise von Hrn. de Visser[2]) als Vorlesungsversuche verwendet worden.

Die erstarrte Substanz wird mit sehr wenig Luftraum in eine Glascapillare eingeschlossen und langsam über den normalen Schmelzpunkt erwärmt; die Schmelzdilatation liefert dann den Druck, der das Gleichgewicht zwischen fester und flüssiger Substanz bei den höheren Temperaturen erhält.

Die Füllung der Capillare geschieht zweckmässig in folgender Weise:

An das eine geschlossene Ende wird eine Erweiterung angeblasen und hinter dieser eine Verengerung ausgezogen; durch Erwärmen und Ansaugen der flüssigen Substanz wird die Erweiterung theilweise mit dieser gefüllt, und dann auch das zweite Ende der Capillaren ausgezogen. Man treibt nun die Flüssigkeit durch die Capillare und lässt vom zweiten Ende aus erstarren, während gleichzeitig durch Anwärmen der Erweiterung die Flüssigkeit aus dieser nachgepresst wird; endlich wird an den beiden Verengerungen zugeschmolzen.

Die Capillaren haben 0,2—0,4 mm Lumen und etwa 1 cm Dicke, die meisten sind aus Schott'schem nichtgekühl-

1) Bunsen, Pogg. Ann. 81. p. 562. 1850.

2) de Visser, Rec. des Trav. chim. d. Pays.-Bas. 12. p. 154. 1893; Wied. Beibl. 18. p. 445. 1894.

tem Glase 16^{III}. Sie wurden sehr langsam und allmählich im Wasser- oder Cumolbade erwärmt bis zum Zerspringen.

Sobald die Temperatur über den Schmelzpunkt steigt, wird ein Theil der Substanz verflüssigt; bei geeigneter Beleuchtung ist der festbleibende Theil an der optischen Inhomogenität leicht zu erkennen und von dem homogenen flüssigen Theil scharf unterschieden; er bleibt constant, wenn die Temperatur constant gehalten wird und nimmt, wenn die Füllung hinreichend dicht ist, nur sehr langsam ab mit steigender Temperatur, verschwindet aber im Nu, sowie durch Springen der Röhre der Druck nachlässt. In offener Capillare schmilzt die ganze Substanz bei geringer Erwärmung über den Schmelzpunkt (um 1^0 etwa) in weniger als einer Minute.

Das Springen erfolgt bei sehr verschiedenen Temperaturen auch für dieselbe Substanz und Stücke derselben Capillaren. Die höchste beobachtete Temperatur hängt daher mehr oder weniger vom Zufall ab. Manchmal springt die Spitze ab, einmal wurde ein feiner Längssprung über die ganze Röhre beobachtet, meist aber springt dieselbe spiralförmig nahe der Mitte.

In einigen Fällen (bei Stearinsäure) schmolz die ganze Substanz, ehe das Springen erfolgte, bei etwa 24^0 über dem normalen Schmelzpunkt, das Wiedererstarren begann dann bei einer um $3—4^0$ niedrigeren Temperatur.

Die benutzten Substanzen sind zum grösseren Theile von C. A. F. Kahlbaum, nur Palmitinsäure und o-Nitrophenol von E. Merck. Die Constanz der Gefrierpunkte beim allmählichen Erstarren spricht für ihre Reinheit. Den von Damien und Demerliac untersuchten sind noch einige weitere hinzugefügt. Die folgende Tabelle bringt die Ergebnisse einer grösseren Zahl (im ganzen 35) Beobachtungen.

Die zweite Columne giebt die normalen, die dritte die höchsten beobachteten Schmelzpunkte, ϑ_n und ϑ_p, die vierte die Schmelzpunkterhöhungen durch Druck, die fünfte endlich die unter Annahme von Proportionalität zwischen Schmelztemperatur und Druck zu berechnenden Schmelzdrucke p, die den Schmelztemperaturen ϑ_p entsprechen, soweit die vielfach unsicheren vorliegenden Bestimmungen von normaler Schmelzdilatation, Schmelzwärme und Schmelztemperatur eine solche

Berechnung gestatten; natürlich kann es sich hierbei nur um rohe Näherung handeln.

Tabelle.

	Schmelztemperatur		$\Delta\vartheta$	Schmelzdruck p (berechnet)
	ϑ_a	ϑ_p		
p-Toluidin	39,9°	62°	22°	1200 Atm.
Menthol	41,3	60	19	1000
o-Nitrophenol	44,0	67	23	—
α-Naphtylamin	48,2	81	33	1900
Diphenylamin	52,6	122,5	70 [1])	3500
α-Nitronaphtalin	55,8	71	15	600
Palmitinsäure	56,1	82,5	26	—
Stearinsäure	67,8	109	41	1700

Es kann hiernach in Verbindung mit den erwähnten Versuchen von Amagat und Barus keinem Zweifel unterliegen, dass die Angaben der Herren Damien und Demerliac unrichtig sind. Worin ihr Irrthum liegt, ist bei der Kürze ihrer Mittheilungen nicht mit Sicherheit zu sagen; wahrscheinlich sind sie durch Unterkühlungen getäuscht worden. Jedenfalls haben sie keine Schmelztemperaturen beobachtet.

2. Die vorstehend beschriebenen Versuche wurden in erster Linie in der Hoffnung unternommen, den experimentellen Nachweis eines fest-flüssigen kritischen Zustandes liefern zu können; diese Hoffnung hat sich bisher nicht erfüllt; indessen will ich noch einige Versuche mittheilen, die etwas weiter in dieser Richtung geführt haben.

Da das ungekühlte Glas sich als nicht genügend haltbar erwies, ging ich zu gekühlten Capillaren über, welche die Herren Schott u. Gen. in Jena mit grosser Freundlichkeit nach eigenem Verfahren herstellen liessen und mir zur Verfügung stellten.

Das erwähnte Verfahren führte aber auch mit diesen aus Jenenser Glas 59^{III} hergestellten Capillaren nicht weiter; während die ungekühlten Röhren meist in der Mitte geplatzt waren, sprangen diese an den Einschmelzstellen bei etwa den-

1) Dies dürfte die grösste bisher beobachtete Schmelzpunkterhöhung durch Druck sein.

selben Drucken. Ich musste also einen anderen Verschluss ersinnen. Nach mehrfachen vergeblichen Versuchen bewährte sich folgendes Verfahren. Die Röhren wurden von doppelter Länge (30 cm) genommen und zunächst ähnlich wie früher behandelt: am einen Ende eine Kugel angeblasen, unterhalb derselben, sowie am anderen unteren Ende Verengerungen ohne Ausziehen angebracht, und die Röhre durch Ansaugen mit der Substanz gefüllt; gleich dahinter liess man einige Centimeter hoch eine schwerer schmelzbare Substanz eintreten; ich wählte hierzu die bei etwa 230° schmelzende Mischung aus gleichen Gewichtstheilen Kaliumnitrat und Natriumnitrat.

Man liess die Substanz jetzt von unten auf erstarren, während sie durch Erwärmen der Kugel zusammengepresst wurde. Genügte die so erhaltene Dichte der Füllung noch nicht, so schmolz man von unten auf wieder stückweise langsam nach oben vorschreitend, die zurückbleibende Strecke erstarrte dann wieder unter grossem Druck.

Die so vorbereitete Röhre wurde endlich zur Hälfte in das allmählich erwärmte Bad gebracht. Die schmelzende Substanz war dann nach unten durch den Pfropfen von Kalium-Natriumnitrat, nach oben durch einen solchen von fester Substanz abgeschlossen; die Verengerungen verhinderten das Herauspressen der Propfen durch die hohen Drucke. Die Röhren sprangen jetzt regelmässig wieder in der Mitte in einem mehr oder weniger langen feinen, kaum sichtbaren Längssprung. Auf diese Weise habe ich noch beträchtlich höhere Schmelztemperaturen und Schmelzdrucke, als in den erst beschriebenen Versuchen erreicht.

Bei der Auswahl der Substanzen, die am meisten Aussicht auf Erreichung des erwähnten Zieles zu bieten schienen, waren folgende Erwägungen maassgebend.

Man wird dem hypothetischen fest-flüssigen kritischen Zustande, dessen Existenz die Herren Planck[1]) und Poynting[2]) aus theoretischen Erwägungen, die Herren Amagat[3]) und

1) Planck, Wied. Ann. **15.** p. 446. 1882.
2) Poynting, Phil. Mag. (5) **12.** p. 32. 1881.
3) Amagat, Compt. rend. **105.** p. 165. 1887.

Barus[1]) auf Grund von Versuchen vermuthet haben, um so näher sein:

1. je schneller die Schmelzdilatation,
2. je schneller die Schmelzwärme mit steigender Schmelztemperatur und Schmelzdruck abnimmt,
3. je kleiner die flüssige metastabile Phase oder die mögliche Unterkühlung ist, und
4. je kleiner Schmelzdilatation und Schmelzwärme sind.

Es gilt also, Substanzen zu finden, die diesen Bedingungen schon beim normalen Schmelzpunkt genügen.

Die Beurtheilung des ersten Umstandes erfordert eigentlich die Kenntniss der Ausdehnungs-, sowie der Compressionscoefficienten im festen und flüssigen Zustande; da aber die letzteren, die nur in wenigen Fällen bestimmt sind, im allgemeinen grösser für den flüssigen, als für den festen Aggregatzustand sind, so wird man annehmen dürfen, dass die Bedingung erfüllt ist, wenn der Ausdehnungscoefficient in der Nähe des Schmelzpunktes grösser für den festen, als für den flüssigen Zustand ist. Das ist z. B. mit Sicherheit bei der Stearinsäure der Fall, die auch der dritten Bedingung genügt.[2])

Die zweite Bedingung lässt sich mit Hülfe der bekannten Gleichung der Thermodynamik

$$\frac{dr}{dT} = \frac{r}{T} + \frac{r}{\Delta v}\left\{\frac{\partial v_s}{\partial T} - \frac{\partial v_f}{\partial T}\right\} + c_f - c_s$$

beurtheilen, in der T die absolute Schmelztemperatur, r die Schmelzwärme, Δv die Schmelzänderung, $\partial v_s/\partial T$ und $\partial v_f/\partial T$ die Temperaturänderungen des specifischen Volumens, c_s und c_f die specifischen Wärmen, alle bei constantem Druck für den starren und flüssigen Aggregatzustand bedeuten. Aus

1) Barus, Sill. Journ. (3) **42.** p. 125. 1891.

2) Heydweiller, Wied. Ann. **61.** p. 527. 1897. Da es möglich, wenn auch bei der Constanz des Gefrierpunktes nicht sehr wahrscheinlich war, dass das in der vorcitirten Arbeit erwähnte, von den übrigen untersuchten Körpern so abweichende Verhalten der Stearinsäure darauf beruhe, dass sie ein Gemisch aus mehreren Isomeren sei, hatte Hr. Ladenburg die Freundlichkeit, sie esterificiren zu lassen; das Ergebniss dieser Untersuchung lässt nach Hrn. Ladenburg's Mittheilung kaum noch einen Zweifel an der Einheitlichkeit der benutzten Stearinsäure bestehen. — Nach Hrn. Ostwald wäre die Ursache des besagten Verhaltens in polymorphen Aenderungen zu suchen.

derselben folgt, dass bei positivem Δv und für $\partial v_s/\partial T > \partial v_f/\partial T$, wie es die erste Bedingung verlangt, dr/dT nur negativ sein kann, wenn $c_s > c_f$.

Letzteres ist aber nach den Untersuchungen von Bruner[1]) sicher und in erheblichem Betrage der Fall u. a. für α-Crotonsäure, Palmitinsäure und o-Nitrophenol, in geringerem Maasse für α-Naphtylamin, das sich ebenso, wie Menthol, durch geringe Schmelzdilatation und Schmelzwärme auszeichnet. Ich habe daher die vier letztgenannten Stoffe nebst der Stearinsäure weiter untersucht; die von Merck in Darmstadt bezogene Crotonsäure war leider so wenig rein, dass von ihrer Verwendung Abstand genommen werden musste.

Die bei diesen fünf Stoffen nach der zweiten Methode beobachteten grössten Schmelzpunkterhöhungen sind folgende:

o-Nitrophenol	55°	α-Naphtylamin	43°
Palmitinsäure	56	Menthol	34
Stearinsäure	59		

Wenn es also einen dem flüssig-gasförmigen analogen kritischen fest-flüssigen Zustand bei hoher Temperatur und grossem Druck giebt, so liegt die kritische Schmelztemperatur für die untersuchten Substanzen jedenfalls höher, als vorstehend angegeben über der normalen, und der kritische Schmelzdruck wahrscheinlich beträchtlich über 2500 Atm.

Die Capillare mit Stearinsäure, mit welcher die höchste Schmelztemperatur ($126\,^1/_2{}^0$) erreicht wurde, sprang in dem Augenblick, in dem die letzte Spur fester Substanz in dem erwärmten Theile schmolz. Aus der bekannten Schmelzdilatation und der Wärmeausdehnung der flüssigen Stearinsäure bei normalem Druck, sowie dem berechneten erhöhten Schmelzdruck (2400 Atm.) lässt sich in roher Annäherung ein Werth des Compressionscoefficienten der flüssigen Stearinsäure bei $126\,^1/_2{}^0$ ableiten; derselbe ergiebt sich zu etwa $8 . 10^{-5}$ pro Atm. zwischen 1 und 2400 Atm.

3. Haben die vorbeschriebenen Versuche nicht zu dem erhofften Ziele geführt; so habe ich doch in anderer Richtung eine Erscheinung beobachtet, welche dem Anschein nach

1) Bruner, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 27. (1) p. 2102. 1894.

eine grosse Aehnlichkeit mit gewissen Erscheinungen des flüssig-gasförmigen kritischen Zustandes zeigt und auf einen continuirlichen Uebergang vom festen zum flüssigen Aggregatzustand hinweist. Diese Erscheinung wurde nicht bei hoher Temperatur und grossem Druck, sondern bei niederer Temperatur und normalem oder wenig gesteigertem Druck beobachtet.

Das Menthol kann bei Unterkühlung in zwei verschiedenen Formen erstarren, wasserhell oder milchig; wann die eine oder andere Form entsteht, habe ich noch nicht sicher entscheiden können; die Erstarrungstemperatur spielt eine wesentliche Rolle dabei. Bringt man eine Capillare mit geschmolzenem und etwas unterkühltem Menthol in Wasser von 13°, so erstarrt es fast regelmässig milchig; in etwas kälterem Wasser (von 10° etwa) meist wasserhell. Hat die Erstarrung in der einen Form begonnen, so schreitet sie meist auch ebenso fort, mitunter wechselt aber auch die Form, und es kann sogar abwechselnd bald die eine, bald die andere auftreten.

Beide Formen sind mit Erstarrungscontraction verbunden, wie man an den Volumänderungen und an den entstehenden Hohlräumen erkennt, wenn die Erstarrung bei Unterdruck, unter Abschluss der beiden Enden der Capillaren erfolgt; beide sind zweifellos starr, denn jene Hohlräume ändern auch unter beträchtlichem Druck Form und Grösse nicht merklich. Beide Formen besitzen Doppelbrechung, sie hellen das Gesichtsfeld zwischen den gekreuzten Nicols eines Polarisationsapparates auf[1]), aber bei der wasserhellen Form ist diese Aufhellung nicht immer gleich, bald stärker, bald schwächer und kann fast ganz verschwinden. Die beiden Formen sind durch scharfe Trennungsflächen geschieden und haben also verschiedene optische Dichte. Die wasserhelle Form ist die weniger stabile, sie geht mit der Zeit von selbst in die milchige über, kann sich aber unter Umständen geraume Zeit halten. Sie zeigt im allgemeinen eine scharfe concave Begrenzungsfläche gegen die Flüssigkeit, die man deutlich erkennt, wenn man

1) Diese Erscheinung ist nur in *gekühlten* Capillaren deutlich zu erkennen, da in den ungekühlten die eigene Doppelbrechung des Glases stört.

die Capillare quer vor die Flamme eines Argandbrenners hält, sodass die Begrenzung nahe dem Rande der Flamme liegt; aber auch im Polarisationsapparat tritt sie scharf hervor, da sich die helle feste Substanz von der dunklen Flüssigkeit meist gut abhebt.

Nun habe ich oft wiederholt folgende Erscheinung beobachten können. Im oberen und mittleren Theil einer der Capillaren, wie sie im zweiten Theil dieser Arbeit benutzt wurden, war durch Erwärmen das Menthol geschmolzen; nach Abkühlen etwa auf den Schmelzpunkt wurde die Röhre mit dem unteren Theil in Wasser von 10° getaucht und dadurch das geschmolzene Menthol in der wasserhellen Form wieder zum Erstarren gebracht. Die Erstarrungsgrenze schreitet schnell fort, wird, wenn sie an die wärmeren Stellen der Capillare kommt, undeutlicher und verschwindet endlich ganz, es ist keine Spur mehr von ihr zu entdecken, auch nicht im Polarisationsapparat, wo kein scharfbegrenzter, sondern ein continuirlicher Uebergang von hell zu dunkel auftritt. Man hat dann im oberen Theil der Capillare zweifellos Flüssigkeit, wie an der leichten Beweglichkeit in der Erweiterung am oberen Ende deutlich festzustellen, im mittleren Theil ebenso zweifellos wasserhelle feste Substanz und zwischen beiden einen ganz continuirlichen Uebergang, ohne jede scharfe Begrenzung. Tritt derselbe nicht von selbst auf, so kann man ihn durch vorsichtiges gelindes Erwärmen der Capillare an der Grenzfläche leicht erzielen; erwärmt man etwas zu stark, so erhält man an der Uebergangsstelle die milchige feste Form.

Dieser Versuch erinnert lebhaft an einen anderen bekannten[1]), der den continuirlichen räumlichen Uebergang von Flüssigkeit zu Dampf zeigt. Eine mit zur Hälfte verflüssigter Kohlensäure gefüllte, geschlossene Glasröhre wird mit dem unteren Theil in klares Eis eingefroren, auf dieses Wasser von 40—50° gegossen; es verschwindet dann die Trennungsfläche zwischen Flüssigkeit und Dampf vollständig und man hat zwischen der flüssigen Kohlensäure im unteren und der gasförmigen im oberen Theil der Röhre eine vollkommene Continuität.

1) Vgl. Nernst, Theor. Chem. p. 59. 1893.

Aber ein wesentlicher Unterschied besteht doch zwischen den beiden vorbeschriebenen Erscheinungen. Während die letztere einem stabilen Gleichgewicht entspricht, so lange nur die Temperatur an den verschiedenen Stellen zeitlich constant bleibt, ist dies bei der ersteren nicht der Fall; vielmehr gehen sowohl die unterkühlte Flüssigkeit wie die wasserhelle feste Form allmählich von selbst in die milchige feste Form über.

Indessen scheint es der Mühe werth, zu untersuchen, ob bei geänderten Temperatur- und Druckverhältnissen ein stabiles Gleichgewicht ähnlicher Art herzustellen ist.

Breslau, Januar 1898.

(Eingegangen 21. Januar 1898.)

7. *Neue erdmagnetische Intensitätsvariometer; von Adolf Heydweiller.*

1. Zwei gleiche übereinanderliegende Declinationsnadeln mit gemeinsamer Drehungsaxe werden in solchen Abstand gebracht, dass sie sich senkrecht kreuzen, jede mit dem magnetischen Meridian einen Winkel von 45° bildend; dann bewegt sich, wie aus dem bekannten Kraftlinienverlauf gestreckter Magnete folgt, bei Drehungen der Nadeln jeder der vier Pole in einem nahe homogenen Magnetfelde, und einer Aenderung der äusseren Richtkraft, der Horizontalintensität des Erdmagnetismus, entspricht eine proportionale Drehung der Nadeln. Dies ist das Grundprincip der nachstehend beschriebenen Constructionen.

2. *Beschreibung eines einfachen Lokalvariometers für die Horizontalintensität.* Zwei rhombische Magnetnadeln aus Wolframstahl von 5,7 cm Länge und etwa 1,4 g Stahlgewicht, die nach Strouhal und Barus behandelt, ein magnetisches Moment von etwa 30 C. G. S. besitzen, schwingen auf Spitzen über dämpfenden Kupferplatten in einem cylindrischen Gehäuse in einem Verticalabstand von etwa 6,4 cm, der durch Heben und Senken der unteren Spitze mittels einer Schraube mit Gegenmutter geändert und gut fixirt werden kann. Die untere Nadel trägt zwei leichte senkrecht zu ihrer Axe nach oben führende Aluminiumzeiger, die an den Enden der oberen Nadel über kleinen an ihr befestigten Gradtheilungen auf versilbertem Glase spielen; es wird die relative Drehung der Nadeln gegeneinander an verschiedenen Orten bestimmt, und zwar jedesmal der Unterschied der Einstellungen an jeder Theilung für die beiden um 90° verschiedenen Gleichgewichtslagen der Nadeln. Die Höhe des ganzen Instrumentes, das auf drei Füssen mit Stellschrauben ruht, beträgt 16 cm, der Durchmesser der Grundfläche 15 cm, sein Gewicht 1,5 kg; es ist also sehr handlich.

Vor dem bekannten Lokalvariometer von F. Kohlrausch[1])

1) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 29. p. 47. 1886.

hat es die Vorzüge einer einfacheren Construction bei nahe gleicher Empfindlichkeit und einer leichteren Orientirung — annähernde Horizontalstellung der Deckplatte genügt; insbesondere bleibt es noch in Fällen verwendbar, wo jenes versagt, wenn nämlich die Orientirung der Aufstellung wechselt, wie auf Schiffen und im Luftballon. Auch Temperatureinflüsse sind wohl sicherer in Rechnung zu setzen, da die Temperatur der Nadeln sich bei ihrer geringen Masse nie wesentlich von der Temperatur eines in das Gehäuse eingesetzten Thermometers unterscheiden wird, und eine Berührung des Apparates während der Beobachtungen nicht erforderlich ist; das Umlegen der Nadeln geschieht durch Nähern eines kleinen Magneten (Taschenmesser oder dgl.).

3. *Theorie des Instrumentes.* Es sei H die Horizontalcomponente des Erdmagnetismus für die Normalstellung der Nadeln bei senkrechter Kreuzung der Axen; H' ein mit jenem zu vergleichender Werth, bei dem jede der als gleich angenommenen Nadeln um den Winkel ε in absolutem Bogenmaass aus der Normalstellung abgelenkt ist; es sei ferner M das magnetische Moment der Nadeln, λ ihr *halber* Polabstand, a ihr verticaler Abstand und $c^2 = a^2 + 2\lambda^2$. Dann erfährt in der Normalstellung jede der Nadeln durch den Erdmagnetismus ein Drehungsmoment $H.M/\sqrt{2}$, und durch die andere Nadel ein solches gleich $-M^2/c^3$ und es ist mithin

$$(1) \qquad H = \frac{M\sqrt{2}}{c^3}.$$

Für die abgelenkte Stellung sind die beiden Drehungsmomente

$$H' M \sin\left(\frac{\pi}{4} \mp \varepsilon\right) = \frac{H' M}{\sqrt{2}}(\cos\varepsilon \mp \sin\varepsilon)$$

und

$$-\frac{M^2 \cos 2\varepsilon}{2c^3}\left\{\frac{1}{\left(1 + \frac{2\lambda^2}{c^2}\sin 2\varepsilon\right)^{3/2}} + \frac{1}{\left(1 - \frac{2\lambda^2}{c^2}\sin 2\varepsilon\right)^{3/2}}\right\}$$

wofür man bei der Kleinheit von ε unter Vernachlässigung von ε^4 setzen kann

$$-\frac{M^2 \cos 2\varepsilon}{c^3}\left(1 + 30\frac{\lambda^4}{c^4}\varepsilon^2\right),$$

sodass man erhält

$$H' = \frac{M\sqrt{2}}{c^3} \frac{\cos^2\varepsilon - \sin^2\varepsilon}{\cos\varepsilon \mp \sin\varepsilon} \left(1 + 30\frac{\lambda^4}{c^4}\varepsilon^2\right)$$

oder

$$(2) \qquad H' = \frac{M\sqrt{2}}{c^3}\left(1 \pm \varepsilon - \varepsilon^2\left(\frac{1}{2} - 30\frac{\lambda^4}{c^4}\right)\right).$$

Aus (1) und (2) folgt

$$(3) \qquad \frac{H' - H}{H} = \pm\varepsilon - \varepsilon^2\left(\frac{1}{2} - 30\frac{\lambda^4}{c^4}\right).$$

Es sei ferner δ der gemessene Einstellungsunterschied beim Umlegen der Nadeln um 90° in Bogengraden, derselbe ist gleich der doppelten relativen Drehung der Nadeln gegeneinander oder gleich dem vierfachen Gradwerth von ε, also

$$\varepsilon = 0{,}01745 \,.\, \frac{\delta}{4} = 0{,}00436 \,.\, \delta$$

und

$$(4) \qquad \frac{H' - H}{H} = \pm\, 0{,}00436\,\delta - 1{,}9\,.\,10^{-5}\left(\frac{1}{2} - 30\frac{\lambda^4}{c^4}\right)\delta^2.$$

Bei meinem Apparat ist

$$\frac{1}{2} - 30\frac{\lambda^4}{c^4} = \frac{1}{6}$$

und das Correctionsglied in der Klammer liegt noch für $\delta = 10°$ innerhalb der Beobachtungsfehler; natürlich genügt es auf alle Fälle λ gleich $^5/_6$ der halben Nadellänge zu setzen. Bei etwas schwächeren Magneten würde die Correction überhaupt unmerklich.

Auf genaue Gleichheit der Nadeln kommt wenig an, selbst Ungleichheit bis zu 5 Proc. bedingt noch kaum einen merklichen Fehler; sind nämlich die ungleichen Nadelmomente M_1 und M_2, so tritt auf der rechten Seite von (4) noch das Correctionsglied

$$\mp\, 0{,}0044\,\delta\left(\frac{M_1 - M_2}{M_1 + M_2}\right)^2$$

hinzu.

4. Dasselbe Prinzip lässt sich auch bei *feineren Instrumenten mit Spiegelablesung* verwerthen, wie ich mich an einem vorläufigen Modell überzeugt habe. Mit jeder der an Quarzfäden aufgehangenen Nadeln wird ein Spiegel verbunden, die an der oberen unterhalb, an der unteren oberhalb so an-

gebracht sind, dass sie unter rechtem Winkel nahe zusammenstossen; giebt man dem einen eine leichte Verticalneigung, so erhält man von einer senkrecht zur Halbirungslinie des Spiegelwinkels liegenden Scala zwei durch doppelte Reflexion an beiden Spiegeln entstandene übereinanderliegende Bilder, deren relative Verschiebung gemessen wird.

5. Endlich lässt sich, wie ich glaube, die entsprechende Einrichtung auch für *erdmagnetische Verticalvariometer* mit Vortheil anwenden und dürfte vor den bisher gebräuchlichen Apparaten, wie dem Erdinductor mit Galvanometer[1]), der Inductionswaage von Hrn. C. L. Weber[2]) und dem Gebirgsmagnetometer von Hrn. O. E. Meyer[3]) manche Vorzüge namentlich in der einfacheren Aufstellung und Handhabung besitzen, wenn es auf die äusserste Genauigkeit nicht ankommt. Ist doch nur eine annähernde Orientirung der Axe in die Richtung der Declinationsnadel erforderlich, wobei Abweichungen von einigen Graden erlaubt sind.

Die Hauptschwierigkeit liegt dabei in der guten Centrirung des Schwerpunktes der Nadeln, da eine Excentricität sich nicht durch Ummagnetisiren der Nadeln während der Beobachtungen, wie bei Inclinatorien, unschädlich machen lässt. Man kann ihre Grösse aber so ermitteln und in Rechnung setzen oder corrigiren, dass man vor Fertigstellung des Instrumentes zum Gebrauch die Wirkung einer bestimmten Intensitätsänderung (durch eine Stromspule oder einen kleinen Magneten in gegebenem Abstand) vor und nach Ummagnetisiren feststellt.

Ich hoffe auch ein solches Instrument noch praktisch erproben zu können.

6. Zum Schluss gebe ich noch einige Beobachtungsbelege mit dem im zweiten Abschnitt beschriebenen Instrumente.

Allgemein ist dazu folgendes zu bemerken. Es ist durchaus nöthig, immer beide Theilungen abzulesen, da nur so eine Unsymmetrie der Ausschläge, wie sie durch nicht genaue Horizontalstellung oder kleine Versetzungen der Nadeln leicht

---

1) Vgl. K. Schering, Verhandl. d. Naturf.-Vers. Nürnberg 1893.
1) C. L. Weber, Wied. Ann. **35.** p. 810. 1888; **43.** p. 654. 1891.
3) O. E. Meyer, Wied. Ann. **40.** p. 489. 1890.

vorkommt, unschädlich wird. Man nimmt den Unterschied zwischen den beiden Einstellungen östlich und denen westlich (oder auch den nördlichen und den südlichen) und setzt den Mittelwerth für δ in Formel (4) ein.

Es wurde die Horizontalintensität an verschiedenen Stellen des hiesigen physikalischen Instituts bestimmt; die Vergleichungen sind weniger genau als unter normalen Verhältnissen, wegen der starken Störungen der electrischen Strassenbahn, die bis zu 0,6 Proc. der normalen Intensität betragen. Die Beobachtungen wurden abwechselnd an einem, an einem zweiten und wieder an dem ersten Platze angestellt, sowohl mit meinem, wie mit Kohlrausch's Lokalvariometer. Die kleinen Temperaturänderungen waren zu vernachlässigen.

Nachstehend werden die Werthe von δ aus je einem Beobachtungssatz mit jedem Instrument vollständig mitgetheilt.

	Variometer *H*.				Variometer *K*.			
	Platz 1.		Platz 2.		Platz 1.		Platz 2.	
	westl.	östl.	westl.	östl.	westl.	östl.	westl.	östl.
	— 6,2	— 5,7	+ 9,0	+ 8,0	— 13,0	— 13,0	— 1,9	— 1,9
	— 6,2	— 5,8	+ 9,1	+ 8,3	— 12,8	— 12,9	— 1,8	— 1,8
	— 6,1	— 5,5	+ 8,9	+ 8,1	— 13,1	— 13,0	— 1,6	— 1,6
	— 5,9	— 5,3	+ 8,9	+ 8,1	— 13,3	— 13,1	— 1,5	— 1,4
	— 5,7	— 5,4	+ 8,8	+ 7,6	— 12,8	— 12,7	— 1,7	— 1,6
	— 5,7	— 5,6	+ 8,8	+ 7,6	— 12,9	— 12,9	— 1,9	— 1,7
	— 6,0	— 5,7	+ 8,9	+ 7,9	— 12,9	— 12,9	— 1,8	— 1,6
	— 5,8	— 5,6	+ 8,9	+ 7,9	— 13,0	— 12,9	— 1,7	— 1,6
Mittel	— 5,95	— 5,57	+ 8,91	+ 7,94	— 12,97	— 12,92	— 1,74	— 1,65
	— 5,75		+ 8,42		— 12,94		— 1,69	

Für das erste Variometer ergiebt Formel (4) unter Vernachlässigung des zweiten Gliedes

$$\frac{H_1}{H} = 1 - 0{,}00436 \,.\, 5{,}75 = 0{,}9749\,,$$

$$\frac{H_2}{H} = 1 + 0{,}00436 \,.\, 8{,}42 = 1{,}0367\,,$$

also

$$\frac{H_1}{H_2} = 0{,}9404.$$

Das vernachlässigte zweite Glied giebt eine Correction + 0,0001, dazu kommt noch eine zweite wegen Verschieden-

heit der Nadelmagnetismen, die, ursprünglich gleich gemacht, in den Händen des Mechanikers einen Unterschied von 7 Proc. angenommen hatten, diese Correction beträgt +0,0007, sodass schliesslich

$$\frac{H_1}{H_2} = 0{,}9412.$$

Zwei andere Bestimmungen mit demselben Variometer am vorhergehenden Tage ergaben

$$\frac{H_1}{H_2} = 0{,}9419 \quad \text{und} \quad 0{,}9424.$$

Die Beobachtungen mit Kohlrausch's Variometer ergeben

$$\frac{H_1}{H_2} = \frac{1 - \operatorname{tg} 29{,}9^\circ \operatorname{tg} 6{,}47^\circ}{1 - \operatorname{tg} 29{,}9^\circ \operatorname{tg} 0{,}84^\circ} = 0{,}9427.$$

Hierzu kommt ebenfalls noch eine kleine Correction wegen der Inhomogenität des Richtmagnetfeldes und zwar ist der vorstehende Werth zu multipliciren mit J_1/J_2, wenn J_1 und J_2 die Richtkraft des Magneten auf die Nadel in der ersten und in der zweiten Stellung ist. Es berechnet sich

$$\frac{J_1}{J_2} = 1 - \frac{15\sqrt{3}}{4} \frac{\lambda^2 \lambda'^2}{(a^2 + \lambda^2 + \lambda'^2)^2} \xi,$$

worin λ und λ' die halben Polabstände von Magnetnadel und Richtmagnet, a ihre senkrechte Entfernung voneinander, und ξ die Ablenkung der Nadel in der zweiten gegen die erste Stellung in absolutem Bogenmaass. Einsetzen der Werthe ergiebt

$$\frac{J_1}{J_2} = 0{,}99924,$$

sodass corrigirt

$$\frac{H_1}{H_2} = 0{,}9419$$

in guter Uebereinstimmung mit den Angaben des anderen Instrumentes folgt.

An zwei anderen Stellen ergab sich

$$\frac{H_3}{H_4} = 1{,}0156 \text{ und } 1{,}0157 \text{ mit Variometer } H$$

und

$$\frac{H_3}{H_4} = 1{,}0159 \text{ mit Variometer } K.$$

Der Temperaturcoefficient meines Instrumentes wurde zu 0,00052 zwischen 13,6 und 36,2° aufsteigend und zu 0,00055 zwischen 36,2 und 18,9° absteigend, im Mittel zu 0,000535 bestimmt; die höhere Temperatur wurde einfach dadurch erhalten, dass unter das Instrument eine kleine Spiritusflamme gestellt und nach einiger Zeit fortgenommen wurde. Die Temperatur steigt langsam zu einem Maximum, um dann wieder zu sinken; diese Zeit wurde zur Beobachtung benutzt.

Das Instrument ist von Hrn. Mechaniker F. Tiessen hier aus eisenfreien Materialen hergestellt worden.

Breslau, Januar 1898.

(Eingegangen 21. Januar 1898.)

8. *Eine neue Methode, die Inclination und die Horizontalintensität des Erdmagnetismus zu messen; von G. Meyer.*

Aus den Berichten der Naturforschenden Gesellschaft zu Freiburg i. Br. Bd. X, Heft 3. Mit einigen Zusätzen.)

Die Messung der Inclination geschieht gewöhnlich mittels des Erdinductors durch Ausführung von zwei Versuchen. Eine Spule wird zuerst bei horizontaler, dann bei verticaler Lage der Axe um 180° hin- und zurückgewendet, sodass in der Anfangs- und Endstellung die Ebene der Windungen im ersten Fall mit einer horizontalen Ebene, im zweiten Fall mit einer zum magnetischen Meridian senkrechten Ebene zusammenfällt. Die Lage der Drehungsaxe wird mit Hülfe einer empfindlichen Libelle festgelegt. Die Stärke der durch die Bewegung der Spule hervorgerufenen Inductionsströme misst man nach einem geeigneten Beobachtungsverfahren — Multiplications- oder Zurückwerfungsmethode — durch das Galvanometer, und der Quotient der in beiden Lagen der Drehungsaxe erhaltenen Stromstärken, welche den Scalenausschlägen proportional sind, liefert die Tangente des Inclinationswinkels. Bringt man die Drehungsaxe in die Inclinationsrichtung, so bleibt bei der Drehung um 180° die Spule stromlos. Diese neutrale Stellung der Drehungsaxe sucht man nach dem Vorgange des Hrn. K. Schering[1]) bei neueren Erdinductoren dadurch auf, dass man die Drehungsaxe oberhalb und unterhalb der Inclinationsrichtung kleine Winkel mit dieser bilden lässt, und jedesmal den durch Wendung der Spule um 180° entstandenen Galvanometerausschlag nach der Multiplicationsmethode misst. Aus den Winkeln, welche in beiden Stellungen die Drehungsaxe mit der Horizontalen bildet und den beobachteten Galvanometerausschlägen berechnet man die Inclination. Beide Arten der Verwendung des Erdinductors führen verschiedene

1) K. Schering, Nachr. d. k. Gesellsch. d. Wissensch. zu Göttingen p. 345. 1882.

Missstände mit sich. Die Wendung der Spule, welche zu bestimmten Zeiten geschehen muss, wird bei verticaler und horizontaler Lage der Drehungsaxe und der dadurch bedingten Veränderung in der Haltung des Armes nicht in derselben Weise ausgeführt, wodurch merkliche Fehler entstehen können. Für Beobachtungen auf Reisen verlangt das Verfahren den Transport eines Galvanometers und der zur Aufstellung nöthigen Stative. In der folgenden Abhandlung wird eine Construction

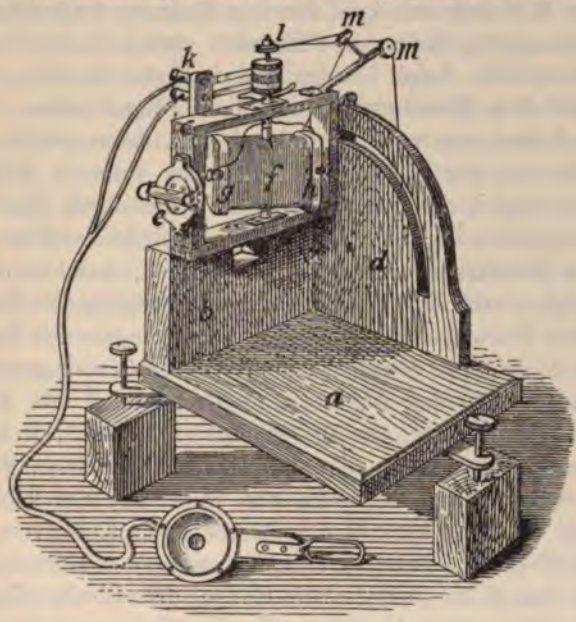


Fig. 1.

des Erdinductors angegeben, welche die neutrale Stellung der Drehungsaxe mittels des Telephons oder des Capillarelectrometers erkennen lässt. Die Spule wird ferner nicht hin- und zurückgewendet, sondern in eine continuirliche Rotation versetzt, deren Geschwindigkeit nicht constant zu sein braucht. Die Beobachtungsmethode wurde an einem functionsfähigen Modell des Instrumentes geprüft [1]), welches in Fig. 1 dargestellt ist.

1) Das beschriebene Instrument ist ein Modell, welches mit Rücksicht auf geringe Herstellungskosten gebaut wurde. Sollte ein derartiges

Zwei Bretter *a* (30×24 cm) und *b* (12×24 cm) sind rechtwinkelig gegeneinander befestigt. An seiner oberen Kante trägt *b* einen durch Charniere befestigten Holzrahmen *c*, dessen Innenraum 12 cm hoch und 20 cm breit ist. In eine schmale Seite des Rahmens ist ein starker Messingstift eingesetzt, welcher durch einen kreisförmigen Schlitz eines Brettes *d* hindurchgeht, welches, mit *a* und *b* fest verbunden, eine Seitenwand des Apparates bildet. Der Mittelpunkt des kreisförmigen Schlitzes fällt mit der Axe der den Rahmen tragenden Charniere zusammen, sodass der Rahmen zwischen der verticalen und horizontalen Lage bewegt und in jeder Stellung mittels einer auf dem Messingstift laufenden Flügelmutter, welche auf die Aussenseite von *d* drückt, festgeklemmt werden kann. Die nicht an der Seitenwand gleitende schmale Seite des Rahmens trägt einen Theilkreis *e*, auf dem durch Nonien Minuten abgelesen werden. Die Nonien befinden sich an einem mit dem Theilkreise concentrischen Kreise, welcher eine Libelle trägt, durch deren Einstellung die Neigung des Rahmens gegen den Horizont ermittelt wird. Im Innern des Rahmens befindet sich eine drehbare Spule, deren Messingaxe durch den oberen Theil des Rahmens hindurchgeführt ist, während das andere Ende der Axe in einem Lager steckt, welches in dem die Charniere tragenden Stück des Rahmens angebracht ist. Die Spule enthält einen aus etwa 100 Stück dünnen, lackirten, weichen Eisenblechs bestehenden Kern von 10 cm Länge und 6 cm Breite. Der Querschnitt des Kernes ist ein Quadrat von 6 cm Seite. Die Enden der Bleche liegen in zwei Brettern *g* und *h*, welche durch an das mittelste Blech angelöthete Messingschrauben zusammengehalten werden. Der Eisenkern ist senkrecht zu den Blechen durchbohrt und steckt auf einem Messingrohr, welches über die Axe geschoben ist, sodass der Kern sich im Innern des Rahmens befindet. Die Bleche sind bewickelt mit etwa 4000 Umwindungen von 2,5 mm dickem, doppelt übersponnenem Kupferdraht, welcher zwei voneinander getrennte Wickelungen bildet, deren Enden zu vier

Instrument als Präcisionsinstrument ausgeführt werden, so wären verschiedene Veränderungen nöthig, vor allem z. B. eine symmetrische Verstellung des die rotirende Spule enthaltenden Rahmens.

auf den Brettern angebrachten Klemmschrauben geführt sind. Der durch den Rahmen hindurch gehende Theil der Axe ist hohl und enthält zwei doppelt übersponnene Drähte, welche aus je zwei Oeffnungen oberhalb und unterhalb der Rahmenwand ins Freie treten. Die Drähte sind ausserhalb des Rahmens mit zwei von der Axe isolirten Schleifringen verbunden, innerhalb desselben zu den Klemmschrauben geführt, welche die Enden der Spulenwickelung bilden. Auf den Schleifringen gleiten zwei Federn, welche durch Klemmschrauben *k* auf dem Rahmen befestigt sind. Oberhalb der Schleifringe sitzt auf der Axe eine kleine Riemenscheibe. Ueber diese und eine grössere verticale an der mit dem kreisförmigen Schlitz versehenen Seitenwand des Apparates befestigte Scheibe läuft eine Schnur, sodass mit dem Uebersetzungsverhältniss 1 : 10 die Axe sich in Rotation versetzen lässt. Die Axe der grossen Scheibe fällt zusammen mit der Axe der Charniere, welche den Rahmen tragen, und die Schnur ist über Messingrollen *m*, welche an dem Rahmen befestigt sind, von der grossen auf die kleine Scheibe geleitet, sodass die Schnur der Bewegung des Rahmens kein Hinderniss bereitet. Auf das äusserste Ende der Axe kann eine Platte gesteckt werden, welche senkrecht zur Axe ist und einer justirbaren Libelle als Unterlage dient. Vermittelst der Libelle stellt man die Drehungsaxe vertical und ermittelt nach Einstellung der Libelle am Theilkreis die Ablesung, welche der verticalen Stellung der Axe entspricht. Eine weniger einfache Methode zur Bestimmung die Indexfehlers des Kreises ist die folgende. Zuerst bestimmt man den Horizontpunkt des Verticalkreises eines Theodoliten durch Beobachtung eines Kamins und seines Spiegelbildes im Quecksilberhorizont. Das Fernrohr wird horizontal gestellt und der Punkt eines entfernten Gegenstandes, etwa eines Hauses, bemerkt, dessen Bild auf das Fadenkreuz fällt. Dann stellt man den Erdinductor gegenüber dem Theodoliten auf und klebt an das Ende der Axe mit Wachs eine beidseitig spiegelnde versilberte Glasplatte. Alsdann wird das Spiegelbild des an dem Hause bemerkten Punktes in zwei um 180° voneinander entfernten Stellungen des Spiegels beobachtet und durch Bewegung des Spiegels und Verstellung der Axe erreicht, dass in beiden Lagen des Spiegels der bemerkte Punkt

des Hauses am Fadenkreuz des Theodolitfernrohres erscheint. Ist dieser Zustand erreicht, so liegt die Drehungsaxe in der Spiegelebene, und steht die Drehungsaxe vertical. Eine nach beiden Methoden vorgenommene Bestimmung des Indexfehlers ergab die Werthe — 9′ und — 10′. Nach Anbringung dieser Correction geben die Kreisablesungen den Neigungswinkel der Spulenaxe gegen den Horizont.

Um eine Messung der Inclination auszuführen, wird zunächst das Instrument in den magnetischen Meridian gebracht, indem man eine Magnetnadel über einem Striche auf dem Grundbrett *a* spielen lässt, welcher die Projection der Axe auf dieses Brett bildet; die auf den Eisenkern gewickelte Spule muss zu dem Versuche entfernt werden. Vermittelst der an *a* befindlichen Fussschrauben wird die Kante von *b*, an welche die Charniere angeschraubt sind, nach Aufsetzen einer Libelle horizontal gestellt. Ist das Instrument vollkommen gebaut, so wird bei Bewegung des Rahmens der Endpunkt der Drehungsaxe einen grössten Kreis beschreiben. Die Klemmschrauben an den Schleiffedern werden mit einem Telephon verbunden, mit dem sich der Beobachter so weit vom Instrument zu entfernen hat, dass keine magnetische Einwirkung auf dasselbe erfolgt. Lässt man z. B. bei verticaler Stellung der Axe die Spule rotiren, so machen sich die durch die Horizontalintensität des Erdmagnetismus inducirten Wechselströme im Telephon durch ein knackendes Geräusch merklich, welches noch wahrgenommen wird, wenn das Telephon 2—3 cm vom Ohre entfernt ist. Nähert man die Richtung der Drehungsaxe der Inclinationsrichtung, so nimmt das Geräusch im Telephon ab, um zu verschwinden, wenn diese Richtung erreicht ist. Die Ablesung des Theilkreises giebt dann nach Anbringung des Indexfehlers die Inclination. Bei dem unvollkommenen Modell konnte völliges Schweigen im Telephon nicht erreicht werden, weil die Bewegung in den Charnieren die Axe nicht genau im magnetischen Meridian führte. Mehrere Versuche lieferten das Minimum von Geräusch bei einer Neigung der Axe gegen den Horizont von 62° 45′. Eine Veränderung der Neigung um 2′ rief eine sehr merkliche Veränderung des Tones hervor. An der Stelle, an welcher der Erdinductor gestanden hatte, ergab eine Beobachtung mittels eines Nadelinclinatoriums, dessen

Verticalkreis in halbe Grade getheilt war, für die Inclination [1]) den Werth 62° 42′.

Durch eine geringe Abänderung kann man das Instrument auch geeignet machen, die Horizotalintensität zu messen. Das Brett *b* (Fig. 2) erhielt zu dem Zwecke einen Einschnitt in der Mitte der den Rahmen tragenden Charniere. In den Einschnitt ist eingesetzt eine 4 cm breite Leiste *n* von 31 cm Länge, welche an jedem Ende ein vertical nach oben gerichtetes, 15 cm langes Stück *o* trägt. An diese letzteren sind Leisten *p* angeschraubt, welche die Durchmesser von zwei

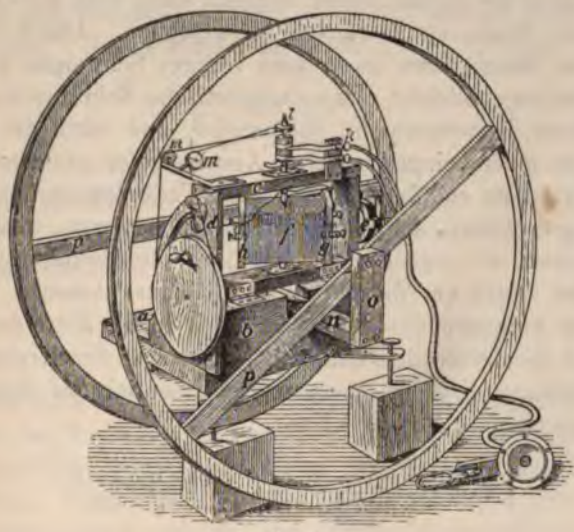


Fig. 2.

gleichen Kreisen von 31 cm Radius bilden, deren Ebenen vertical stehen. Der Beobachter hat vor der Ausführung einer Messung dafür Sorge zu tragen, dass die Axe der Kreise in die Richtung der Declination fällt, was durch Aufsetzen einer Magnetnadel auf *a* und *n* geschieht. Diese aus Holz hergestellten Kreise waren mit je 11 Windungen eines 0,9 mm dicken Kupferdrahtes bewickelt und standen in einem Abstande

1) Die Abweichung des beobachteten Werthes von dem aus Tabellen der erdmagnetischen Elemente entnommenen erklärt sich durch die Wirkung der im Hause verbauten Eisenmassen.

von 31 cm voneinander, sodass bei verticaler Drehungsaxe die Mitte der Spule zwischen den Kreisen von deren Umfängen allseitig gleich weit entfernt war. Die Wickelungen wurden hintereinander geschaltet und durch dieselben ein galvanischer Strom gesandt. Besondere Vorsicht ist darauf zu verwenden, dass die Zuleitungsdrähte des Stromes gut umeinander gewickelt sind; selbst eine kleine Stromschleife macht sich störend bemerkbar. Die Richtung des Stromes wird so gewählt, dass das durch denselben erzeugte Magnetfeld der horizontalen Componente des Erdmagnetismus entgegengesetzt gerichtet ist. Solange die beiden Felder ungleich stark sind, hört man bei rotirender Spule ein Geräusch im Telephon. Durch Regulirung der Stromstärke kann man völliges Schweigen erzielen; in diesem Augenblick ist das erdmagnetische Feld durch das von dem Stome hervorgerufene compensirt, und wird die Stromstärke an einem eingeschalteten Ampèremeter gemessen. Die Methode ist so empfindlich, dass eine Veränderung der Stromstärke um 0,001 Amp. im Telephon bemerkt wird. Die Kreise sind so angeordnet, dass ihre Mittelpunkte von der Mitte der Spule um die Hälfte des Radius abstehen. Wenn man den Anfangspunkt der Coordinaten in die Mitte der Spule legt und die Dicke der Drahtwindungen auf den Kreisen vernachlässigt, so ist das magnetische Potential der Kreise gegeben durch den Ausdruck [1])

$$(1)\qquad \left\{\begin{aligned} V = \frac{4\pi i \alpha (1-\mu^2)}{2h}\Bigg[& \frac{r^2 P_2(m)}{1.2}\cdot\frac{1}{\varrho}\frac{dP_1(\mu)}{d\mu} \\ & + \frac{1}{3.4} r^4 P_4(m)\frac{1}{\varrho^3}\frac{dP_3(\mu)}{d\mu} \\ & + \frac{1}{5.6} r^6 P_6(m)\frac{1}{\varrho^5}\frac{dP_5(\mu)}{d\mu}\cdots\Bigg]_{z-h}^{z+h} \end{aligned}\right.$$

In dieser Gleichung bedeuten i die Stromstärke, α die Zahl der Umwindungen auf jedem Kreise, $2h$ die Breite der Wickelung; z ist der Abstand des betrachteten Punktes von der durch den Anfangspunkt parallel den beiden Kreisen gelegten Ebene, r der Abstand dieses Punktes vom Anfangspunkt, m

1) F. Neumann, Vorlesungen über electrische Ströme, herausgegeben von von der Mühl, p. 194, Leipzig 1884.

der Cosinus des Winkels, welchen r mit der Axe der Kreise bildet, ϱ die Entfernung der mittleren Umwindung der Kreiswickelung vom Anfangspunkte, μ der Cosinus des Winkels, den ϱ mit der Axe bildet; $P(m)$ und $P(\mu)$ bedeuten Kugelfunctionen. Vermöge der gewählten gleichen Abstände der Kreise vom Anfangspunkte wird $(dP_3(\mu)/d\mu) = 0$, sodass das zweite Glied des Ausdruckes (1) verschwindet. Die Rechnung hat nun ergeben, dass der Einfluss des dritten Gliedes $^5/_{16000}$ des ersten Gliedes nicht übersteigt innerhalb des Raumes, in dem sich die rotirende Spule bewegt. Man kann sich daher zur Berechnung des Potentiales der Kreisströme auf das erste Glied beschränken. Dieses lässt sich in die Form bringen

$$V = \frac{4\pi i a R^2}{\varrho^3} z,$$

wo R den Radius des Kreises bedeutet. Die Feldstärke ist dann als constant anzusehen und der Grösse nach gegeben durch den Ausdruck

$$\frac{4\pi i a R^2}{\varrho^3}.$$

Bei einem nach dieser Methode angestellten Versuche im Erdgeschoss des Institutes betrug die Stromstärke gemessen an einem geaichten Ampèremeter von Hartmann und Braun 0,640 Amp., woraus sich die Feldstärke zu 0,206 berechnet. Eine Uebertragung mittels des Intensitätsvariometers von F. Kohlrausch von diesem Orte nach einem Zimmer, in dem die Horizontalintensität nach der gewöhnlichen Methode mittels eines Magnetometers gemessen war, lieferte den Werth 0,205. Nach diesem Resultate scheint die vorgeschlagene Methode die Horizontalintensität mit derselben Genauigkeit zu liefern, wie das Magnetometer, aber in wesentlich kürzerer Zeit. Eine Discussion, welchen Einfluss etwaige Fehler in der Stellung der Kreise oder Ungenauigkeiten der Aufstellung auf die Messungen ausüben, würde erst Interesse darbieten, wenn ein wirkliches Messinstrument gebaut wäre.

An Stelle des Telephons kann man zur Untersuchung, ob die rotirende Spule stromfrei ist, mit gutem Erfolge ein Ca-

pillarelectrometer anwenden. Da dasselbe durch die Spule beständig kurz geschlossen ist, so erfolgt die Depolarisation so schnell, dass es den auftretenden Schwingungen folgt, wenn deren Frequenz nicht höher ist als in dem vorliegenden Falle. Sobald die Spannung der Wechselströme einen sehr kleinen Betrag erreicht hat, beobachtet man nur noch Formänderungen des Meniscus. Dieses Reagens auf Wechselströme schien empfindlicher zu sein als das Telephon.

Nach dem benutzten Princip lässt sich leicht ein zur Messung der Inclination geeigneter Erdinductor improvisiren, indem man zwei Galvanometerrollen an einer drehbaren Axe, deren Neigung gegen den Horizont messbar geändert werden kann, so befestigt, dass die Spulenaxe senkrecht gegen die Drehungsaxe gerichtet ist. Mit Hülfe einer Compassnadel wird die Drehungsaxe in den Meridian orientirt. Wählt man Rollen, welche viele Umwindungen enthalten, und untersucht mit einem empfindlichen Capillarelectrometer auf Stromfreiheit, so kann man die Inclination bis auf $^1/_{10}{}^0$ genau messen.

Die Vortheile der vorgeschlagenen Messungsmethoden gegenüber dem jetzt üblichen scheinen die folgenden zu sein:

Bei der Messung der Inclination kann die Spule in beliebigem Sinne mit beliebiger Geschwindigkeit, deren Constanz nicht gefordert wird, rotiren und es entfällt das ermüdende Wenden der Spule. Da das Aufsuchen der neutralen Lage der Drehungsaxe schnell gelingt, so wird gegen das jetzige Verfahren Zeit gespart.

Die Messung der Horizontalintensität nach Gauss dehnt sich über einen längeren Zeitraum aus und liefert den Mittelwerth der gesuchten Grösse während dieser Zeit. Demgegenüber sind die Beobachtungen nach der vorgeschlagenen Methode in wenigen Minuten erledigt und geben die Horizontalintensität für einen bestimmten Zeitpunkt. Ein Vorzug ist ferner, dass mit einem Instrument nach einmaliger Aufstellung Inclination und Horizontalintensität gemessen werden. Diese Eigenschaft macht Erdinductoren der beschriebenen Art ganz besonders für die Reise geeignet; die Transportfähigkeit ist dadurch erhöht, dass nach Entfernung der Kreise, welche gesondert verpackt werden, das Instrument in sehr compendiöser Form ausgeführt werden kann. Bei Benutzung des Telephons sind

keinerlei empfindliche Theile, wie z. B. ein Galvanometer, dessen Magnet an einem Coconfaden hängt, mitzuführen. Die Ausrüstung mit galvanischen Elementen kann unterbleiben, wenn der Beobachter sich mit einer kleinen Dynamomaschine versieht, welche durch die Hand getrieben den erforderlichen Strom liefert.

Freiburg i. Br., Physik. Inst. d. Univ., Dec. 1897.

(Eingegangen 2. Januar 1898.)

Nachschrift bei der Correctur. Während des Druckes erhielt ich Kenntniss von einer Abhandlung des Hrn. H. Wild [1]) über ein Inductionsinclinatorium, dessen Spule stets in demselben Sinne rotirt. Wenn auch dieser Theil meiner Construction nicht den Anspruch auf Neuheit machen kann, so scheint mir doch das von mir angegebene Verfahren gegenüber dem des Hrn. Wild wesentliche Vortheile zu besitzen.

1) H. Wild, Meteor. Zeitschr. **12**. p. 41. 1895.

9. *Bemerkung zu der Abhandlung* [1] *„Die Diffusionsconstanten einiger Metalle in Quecksilber“; von G. Meyer.*

Ein mit W. O. unterzeichnetes Referat des Hrn. Ostwald [2]) über die im Titel genannte Abhandlung in der Zeitschrift für physikalische Chemie schliesst mit den auf die Diffusionsconstanten bezüglichen Sätzen: „Einfache Beziehungen zu den Atomgewichten haben sich dem Verf. nicht ergeben. (Die Producte der Constanten mit den Quadratwurzeln aus den Atomgewichten sind 16,7, 16,5 und 19,6. Ref.).“

Bei der Berechnung der Producte ist die in meiner Tabelle aufgeführte, aus einer Arbeit von Roberts-Austen entnommene Diffusionsconstante für Gold unberücksichtigt geblieben. Der für diesen Körper gültige Werth des Productes 10,1 lässt die von Hrn. Ostwald angedeutete Gesetzmässigkeit noch weniger zutreffend erscheinen, als die in dem Referat mitgetheilten Zahlen. Die Constanz des Productes „Diffusionsconstante × Wurzel aus dem Atomgewicht“ ist ferner unwahrscheinlich, weil diesem Producte die mittlere Weglänge der Metallatome proportional ist, welche bei Eintritt dieser Gesetzmässigkeit für alle Metalle in Quecksilberlösung die nämliche sein müsste.

Will man eine zahlenmässige Beziehung zwischen *allen* bekannten Diffusionsconstanten der Metalle in Quecksilber und anderen Constanten aufstellen, so bieten sich die Producte aus den Diffusionsconstanten und den specifischen Gewichten der diffundirenden Metalle. Für Zn, Cd, Pb, Au haben diese Producte der Reihe nach die Werthe 14,8, 13,6, 15,5, 13,9. Wenn wir hiernach zwischen den Diffusionsconstanten k und den specifischen Gewichten s die Beziehung $ks = \text{const.}$ vor-

1) G. Meyer, Wied. Ann. **61.** p. 225. 1897.

2) W. Ostwald, Zeitschr. f. physik. Chem. **24.** p. 536. 1897. Die zwischen „ “ stehenden Sätze sind einschliesslich der in Klammern stehenden Worte dem Referat wörtlich entnommen.

aussetzen, so liefert die von Hrn. Nernst gegebene Formel für die Kraft K, welche 1 Grammatom mit der Geschwindigkeit 1 cm/sec durch das Quecksilber bewegt

$$K = \frac{\text{const.}}{k},$$

zwischen k und s die Beziehung

$$K = \text{const.}\, s,$$

d. h. K ist dem specifischen Gewichte des diffundirenden Metalles proportional. Indess ist das Beobachtungsmaterial noch zu wenig zahlreich um zu entscheiden, ob eine gesetzmässige oder zufällige Uebereinstimmung vorliegt.

Freiburg i. B., Phys. Inst. d. Univ., 18. Januar 1898.

(Eingegangen 2. Januar 1898.)

10. *Bemerkungen über die absolute Temperatur; von F. Auerbach.*

In einer Abhandlung über die absolute Temperatur vergleicht Hr. Schreber[1]) die vier typischen Temperaturscalen, nämlich die beiden empirischen von Galilei und Dalton und die beiden theoretischen von Lord Kelvin kritisch miteinander und kommt zu dem Schlusse, dass man von diesen Scalen nur die ältere Lord Kelvin'sche, welche gegenwärtig in Vergessenheit gerathen ist, nicht aber die jetzt verbreitete zweite Lord Kelvin'sche als eine absolute Temperaturscala und die nach ihr angegebenen Zahlen als absolute Temperaturen bezeichnen dürfe.

Dieser Auffassung darf trotz der ausführlichen und an sich sehr interessanten Begründung, welche der Verfasser ihr giebt, nicht beigetreten werden, und zwar aus folgenden Gründen, bei deren Entwickelung man sich vollkommen an den Gedankengang des Verfassers anschliessen kann.

Die erste Lord Kelvin'sche Definition lautet: „Die charakteristische Eigenschaft der Scala, welche ich jetzt vorschlage, ist die, dass alle Grade denselben Werth haben, d. h. dass wenn die Wärmeeinheit von einem Körper A mit der Temperatur T dieser Scala übergeht auf einen Körper B mit der Temperatur $T-1$, sie stets dieselbe mechanische Arbeit liefert, welches auch die Zahl T sei." Die Definition ist, wie Hr. Schreber selbst hervorhebt, in der vorliegenden Form heute nicht brauchbar, weil sie noch auf dem Boden der Stofftheorie der Wärme steht. Will man sie auf den Boden der Arbeitstheorie der Wärme verpflanzen, so sieht man sofort ein, dass sie gleichzeitig zwei Verfügungen trifft, welche sich nicht vereinigen lassen. Diese Verfügungen betreffen nämlich:

1. die Grösse der aufgenommenen Wärme bez. der abgegebenen Wärme bez. der geleisteten Arbeit, also eine Quantitätsgrösse;

1) K. Schreber, Wied. Ann. **64.** p. 163. 1898.

2. das Verhältniss der abgegebenen Wärme bez. der geleisteten Arbeit zur aufgenommenen Wärme, also eine Verhältnisszahl, und zwar das, was man gewöhnlich den Zerstreuungsgrad bez. den Wirkungsgrad des Processes nennt.

Man muss sich also nun entscheiden, ob man als Fundament für die neue, thermodynamische Temperaturdefinition die Quantitätsgrösse oder die Verhältnissgrösse benutzen will. Hr. Schreber entscheidet sich für das Letztere und gelangt so zu einer Definition, die man kurz so aussprechen kann:

Die Differenz der Temperaturen zweier Körper soll 1^0 betragen, unabhängig in welchem Theile der Scala diese Differenz liegt, wenn der Zerstreuungsgrad (also auch der Wirkungsgrad) eines umkehrbaren Processes zwischen ihnen gerade $^1/_2$ ist. Daraus folgt dann weiter, dass wenn der Zerstreuungsgrad eines Processes $(^1/_2)^n$ ist, die Temperaturdifferenz der beiden für den Process als Kessel und Kühler dienenden Körper n^0 beträgt.

Das Charakteristische dieser Definition ist, dass sie allgemein nur die Differenz zweier Temperaturen liefert, aber keinen Nullpunkt und folglich auch keine absoluten Zahlenwerthe, die man doch in jedem einzelnen Falle braucht. Um dies zu erreichen, muss man einen Vorgang, der sich an einem bestimmten Stoff abspielt, hinzunehmen, etwa das Schmelzen des Eises, und erhält dann zwischen Θ (Celsius) und dem Schreber'schen T' die Beziehung:

$$T' = \frac{\log(\Theta + 273) - \log 273}{\log 2}.$$

also z. B. für 0^0 C.: 0^0, für 273^0 C: 1^0, für 3 mal $273 = 819^0$ C.: 2^0, für 7 mal $273 = 1911^0$ C: 3^0, andererseits für $-\,^1/_2$ mal $273 = -136{,}5^0$ C.: $-\,1^0$ etc. Ich will diese Scala der Celsius'schen gegenüber als geometrische Scala (weil sie vom Charakter einer geometrischen Reihe ist) und der Dalton'schen gegenüber (die auch geometrisch ist) als *geometrische absolute Temperaturscala* bezeichnen.

Gerade entgegengesetzt ist der andere Weg, den man einschlagen kann. Man erhält zunächst rein thermodynamisch einen Nullpunkt aus der Erwägung, dass der Zerstreuungsgrad nicht kleiner als Null werden kann, und gelangt dann (wie z. B. Maxwell ganz elementar zeigt) zu der Proportion:

Temperatur des Kühlers zu der des Kessels wie die abgegebene zur aufgenommenen Wärmemenge, d. h. gleich dem Zerstreuungsgrade. Indem man somit den Nullpunkt und das Verhältniss zweier Temperaturen festlegt, kann (oder muss) man zugleich angeben, was für einen Temperaturgrad (also die Temperaturdifferenz) in verschiedenen Scalengegenden constant sein soll: die Arbeitsgrösse. Um freilich die Grösse eines solchen, in allen Scalengegenden gleichen Grades festzulegen, muss man nun eine specielle Wahl treffen. Gewöhnlich trifft man sie, indem man den Schmelzpunkt des Eises mit der Zahl 273 versieht — gerade wie Hr. Schreber für die geometrische Scala mit der Zahl 0. Man kann aber auch ganz anders vorgehen, indem man zwar auch einen individuellen Stoff, das Wasser, benutzt, *aber ohne dieses in anderer Weise heranzuziehen, als dies schon in einer früheren Phase der Entwickelung des absoluten Maasssystems geschehen war (nämlich bei der Feststellung der Masseneinheit)*, indem man festsetzt: *1° soll diejenige Temperatursteigerung sein, welche 1 g Wasser erfährt, wenn ihm die Arbeitseinheit zugeführt* (und, wie man hinzufügen muss, ganz in Wärme umgesetzt) *wird.* Da die specifische Wärme von der Temperatur abhängt, ist das Verhältniss eines solchen Grades zum Celsiusgrad in den verschiedenen Scalengegenden etwas verschieden, bei gewöhnlicher Temperatur ist es 1 : 42 000 000, und die Beziehung zwischen T und Θ wird

$$T = j(\Theta + 273),$$

wo j eben die obige Joule'sche Zahl ist. In der Praxis müsste man dann, weil diese Grade zu klein sind (einen ähnlichen Vorschlag macht Hr. Schreber für seine zu grossen Grade), das Millionfache einführen und als „*absolute Megagrade*" bezeichnen, deren einer alsdann $^1/_{42}$ Celsiusgrad sein würde, eine für feinere Messungen sehr geeignete Einheit. Das Arbeitsäquivalent der Wärmeeinheit wird dann gleich 1, gerade wie das der absoluten electrischen etc. Energieeinheit. Ich pflege diese Festlegung des Grades in der Vorlesung seit Jahren zu bringen und vermuthe, dass dies auch anderwärts geschieht; auch in Veröffentlichungen dürfte der Gedanke sich schon ausgesprochen finden. Ich will diese Scala die *arithmetische absolute Temperaturscala* nennen.

Wir können nun die beiden Scalen miteinander vergleichen. Wie die Beziehung

$$T' = \frac{\log T - \log j - \log 273}{\log 2}$$

lehrt, ist die geometrische Temperatur, von constanten oder nur schwach veränderlichen Grössen abgesehen, der Logarithmus der arithmetischen; Hr. Schreber gesteht also den Logarithmen das Prädicat „absolut" zu, das er den Zahlen verweigert.

Gehen wir näher auf die beiden Scalen ein, so kommen wir zu dem Ergebnisse, dass die geometrische die absolute Gradgrösse, die arithmetische den Nullpunkt, das Temperaturverhältniss und die relative Gradgrösse allgemein bestimmt, dass dagegen jene zur Erlangung eines Nullpunktes, diese zur Erlangung einer absoluten Gradgrösse, beide also zur Erlangung wirklicher Temperaturzahlen, eine specielle Wahl treffen müssen; hierzu *kann* beide Male der Schmelzpunkt des Eises dienen, bei der arithmetischen Scala *kann* aber auch die Wirkung der Arbeitseinheit auf Wasser oder, wie man sagen kann, die Wärmecapacität des Wassers zu Grunde gelegt werden. Wirklich absolut, wenn man darunter die Unabhängigkeit von der Natur eines Stoffes verstehen will, ist also keine der beiden Scalen und kann es auch gar nicht sein, weil zwischen den Begriffen Temperatur und Wärme, deren letzterer ein Arbeitsbegriff ist, ein Capacitätsfactor steht. Nennt man aber das mechanische Maasssystem, bei welchem doch auch nur das *Verhältniss* zweier Massen allgemein, die Masseneinheit aber nur mit Hülfe des Capacitätsfactors des Wassers für bewegende Kraft festgelegt wird, absolut, so darf man auch die arithmetische Temperaturscala als eine absolute bezeichnen. Schliesslich kann man, in gewissem Sinne mit gleichem Recht, auch der geometrischen Scala dies Prädicat geben, indem man sagt, dass der Eispunkt für sie die analoge Nebenbedeutung (im Interesse eindeutiger Ausdrucksweise) habe, wie die Gradeinheit für die arithmetische.

Die geometrische Scala in der Schreber'schen oder Dalton'schen Form hat etwas Verführerisches gegenüber der arithmetischen oder Galilei'schen: sie besagt, dass sich für eine

bestimmte Temperaturänderung eine gewisse Eigenschaft (Volumen, Spannung etc.) um den und den Bruchtheil ihres augenblicklichen Werthes ändere, und es wird kaum jemand zu allen Zeiten von dem Gefühl frei gewesen sein, dass eine solche Vorstellung mehr befriedige. Aber begründet ist sie durch nichts, und es muss geradezu als ein Vorzug der arithmetischen Scala bezeichnet werden, dass sie solchen Vorstellungen keinen Einfluss verstattet. Auch Hr. Schreber scheint (worin er übrigens, wie Mach in seinem Buche zeigt, sehr berühmte Genossen hat) von vorgefassten Anschauungen nicht völlig frei zu sein. Sonst würde er nicht p. 172 sagen: „Die zweite Definition gestattet nun eine solche Erweiterung nicht, da ja die Länge eines Grades in verschiedenen Gegenden der Scala verschieden ist" (die Länge eines Grades soll erst definirt werden!). Sonst würde wohl auch die Bemerkung p. 168 und 169 eine andere Fassung erhalten haben; die Länge eines Grades zwischen Eis- und Siedepunkt muss doch dieselbe sein, ob man diese Punkte 0 und 100 oder -100 und 0 nennt, und thatsächlich ist auch das maassgebende Product, einmal $p_e \alpha$, das andere Mal $p_s \alpha'$ in beiden Fällen dasselbe.

Zum Hauptthema zurückkehrend glaube ich nicht, dass die geometrische Scala der den Namen einer absoluten *mindestens* ebenso gut verdienenden arithmetischen gegenüber grössere Vorzüge als Nachtheile besitzt, und dass jedenfalls, wenn eine Umwälzung auf diesem Gebiete überhaupt möglich ist, der Uebergang zu arithmetischen Megagraden, welche die Wärmeeinheit der Arbeitseinheit (Megaerg) gleich machen, dem Uebergange zu geometrischen Mikrograden vorzuziehen ist.

Jena, 29. Januar 1898.

(Eingegangen 14. Januar 1898.)

11. *Ueber die Bestimmung des Diffusionscoefficienten nach der electrolytischen Methode von H. F. Weber; von Wilhelm Seitz.*

I. Einleitung.

Von den verschiedenen Methoden zur Bestimmung des Diffusionscoefficienten von den ersten Versuchen Fick's an bis jetzt leiden ziemlich alle an dem Uebelstande, dass eine Versuchsreihe mindestens einen oder mehrere Tage in Anspruch nimmt, einen Zeitraum, in dem es unmöglich ist, die Temperatur einigermaassen constant zu halten, was doch die Grundbedingung einer genauen Bestimmung ist. Ferner konnte man theilweise Bestrahlung, welche Strömungen hervorruft, und Erschütterungen kaum vermeiden.

Diese störenden Momente scheinen nun in vollkommenstem Maasse bei der im Jahre 1879 von H. F. Weber[1]) ausgearbeiteten Methode zur Bestimmung des Diffusionscoefficienten des Zinksulfats beseitigt zu sein.

Ich habe nun versucht, diese Methode einer genauen Prüfung zu unterwerfen und sie womöglich auch auf andere Salze anzuwenden.

Durch eine ungefähr 0,5 mm dicke, horizontale Schicht Zinksulfatlösung, welche oben und unten durch amalgamierte Zinkplatten begrenzt ist, wird von unten nach oben ein galvanischer Strom geschickt, wodurch an der unteren Platte die Lösung concentrirter, an der oberen verdünnter wird. Diese Concentrationsdifferenz bedingt selbst wieder eine electromotorische Kraft, aus deren Abnahme, nachdem der primäre Strom entfernt ist, hinwiederum der Fortgang der Diffusion beobachtet und der Diffusionscoefficient berechnet werden kann.

Bedeutet s den Ausschlag eines in den Stromkreis dieser Concentrationskette eingeschalteten Galvanometers, L den Abstand der beiden Platten, k den Diffusionscoefficienten, t die

1) H. F. Weber, Wied. Ann. 7. p. 536. 1879.

Zeit von dem Augenblicke an gerechnet, wo der primäre Strom unterbrochen worden, und endlich C eine Constante, so ergiebt sich nach Weber

$$s = Ce^{-\frac{\pi^2}{L^2} k t}$$

und zur Zeit t'

$$s' = Ce^{-\frac{\pi^2}{L^2} k t'},$$

also

$$k = \frac{L^2 \log \text{nat} \frac{s}{s'}}{\pi^2 (t' - t)}.$$

Dabei ist vorausgesetzt, dass t mindestens $1^1/_2$ Stunden beträgt.

Die Diffusion verläuft bei dieser Versuchsanordnung infolge der geringen Dicke L der Schicht so schnell, dass k aus der Beobachtung einer oder weniger Stunden berechnet werden kann. Leider stiess ich bei der Untersuchung dieser äusserst eleganten und scheinbar sehr präcisen Methode *auf grosse Schwierigkeiten*, welche die Anwendbarkeit derselben nur auf ziemlich wenige Fälle beschränken.

II. Beschreibung der Apparate.

Bei Diffusionsbestimmungen ist vor allem darauf zu achten, *dass die Temperatur möglichst constant erhalten, jede teilweise Bestrahlung und vor allem jede Erschütterung vermieden werde*, da hierdurch der Vorgang der Diffusion beschleunigt wird und die beobachteten Coefficienten zu grosse Werthe erhalten. Diesen Anforderungen glaube ich bei meiner Versuchsanordnung aufs Beste genügt zu haben.

Das Plattenpaar, das mit Ausnahme einer kleinen Abänderung, die ich später erwähnen werde, dieselbe Form wie bei Weber hatte, war von einem zweifachen Luftmantel und einem doppelten Wassermantel vollkommen umgeben.

Folgende Zeichnung (Fig. 1) stellt den von mir angewandten Apparat dar.

Das Innerste von vier Blechgefässen (D) enthielt auf einem kleinen Dreifuss waagrecht ruhend die beiden Platten und war eingeschlossen in die Gefässe C, B und A. Auf B, C und D

wurden luftdicht die Deckel t, c und d aufgeschraubt, an welchen Röhren angebracht waren, die einige Centimeter über den Rand von A herausragten. Durch diese werden die Zuleitungsdrähte z und z', sowie das Normalthermometer T in den innersten Raum geführt. Letzteres war so lang, dass man, ohne es herauszuheben, die Temperatur ablesen konnte. Die einzelnen Kessel standen auf Glassäulchen und waren auch von der Seite durch Glasstäbe, festgehalten.

Der Zwischenraum zwischen A und B war mit Wasser gefüllt, der zwischen B und C mit Werg, um jegliche Luftströmung zu verhüten, und endlich der zwischen C und D wieder mit Wasser.

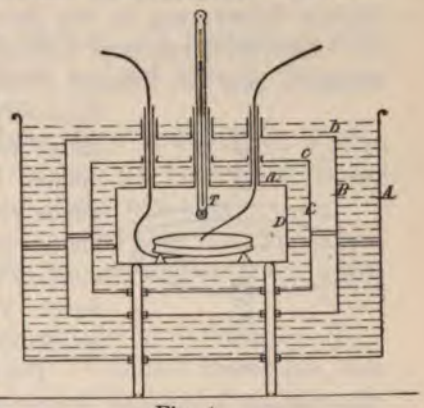


Fig. 1.

Ausserdem wurden die Oeffnungen der Rohre r und r' sorgsam mit Wachs verklebt. Bei einigen Versuchen, welche bei 0° angestellt wurden, befand sich im Zwischenraum BC gestossenes Eis, in DC auf 0° abgekühlte Kochsalzlösung, während der äusserste Kessel mit Tüchern ausgestopft war.

Die Isolation war so vorzüglich, dass bei Schwankungen der Zimmertemperatur gegen 2° das innere Thermometer (T) seinen Stand nur um Bruchtheile eines Zehntelgrades während eines halben Tages veränderte.

Da ich ausserdem den Apparat vor jedem Versuch mindestens 1 bis 2 Stunden vollständig zusammengestellt stehen liess, *so dürften Störungen, hervorgerufen durch Temperaturdifferenzen in dem Diffusionsgefäss, möglichst vollkommen ausgeschlossen sein.*

Der ganze Apparat stand auf einer Steinplatte, welche direct auf der Grundmauer des Hauses ruht und daher so ziemlich frei von Erschütterungen ist. Um auch Störungen durch Bewegung der Zuleitungsdrähte z und z' zu vermeiden, waren diese mehrfach an einen feststehenden Tisch angeschraubt.

Zur Bestimmung der electromotorischen Kraft, der Concentrationskette verwandte ich ein Edelmann'sches Spiegelgalvanometer mit astatischem Nadelpaar und dem Reductionsfactor $9{,}1 \cdot 10^{-9}$, doch war diese Empfindlichkeit für meine Zwecke zu gross, sodass ich immer noch Widerstand vorschalten musste.

Nur bei den Versuchen 4 und 5 mit Zinksulfat von der Concentration 0,312 und den Versuchen 1 und 2 mit Normalzinksulfatlösung benutzte ich ein gewöhnliches Spiegelgalvanometer vom Reductionsfactor $1{,}90 \cdot 10^{-6}$.

Es wurde wie bei Weber jedesmal für die Dauer einer halben Schwingung in den Stromkreis eingeschaltet.

Den primären oder Ladungsstrom, welcher jedesmal zwei Stunden lang die Lösung durchströmte, maass ich mit einem Siemens'schen Präcisionsmilliampèremeter oder einem kleinen darnach geaichten Dosenampèremeter. Als Stromquelle verwandte ich ein Daniellelement, kleine Schwankungen in der electromotorischen Kraft desselben suchte ich durch Veränderung des Widerstandes im Stromkreise auszugleichen.

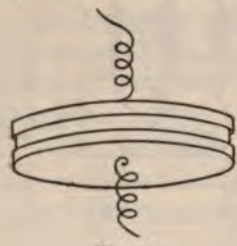


Fig. 2.

Die grösste Schwierigkeit bot mir die Darstellung von reinen, fehlerfreien Metallplatten. Bei Weber bildete die untere Platte, die Anode, den Boden eines niederen kreisrunden Glastroges, während die obere auf drei gleich hohen Stützen aus Hartgummi ruhte. Da diese Klötzchen die Homogenität des Systems stören und da bei dieser Anordnung des Apparates die Kathode notwendig etwas kleiner sein muss, wodurch die Lösung am Rande mit der Luft in Berührung kommt, so zog ich es vor, *die obere Platte direct auf den an die untere angekitteten Glasring zu legen.* Dieser hatte die entsprechende Höhe von ungefähr 0,5 cm und war so sorgfältig geschliffen, dass man den mit der Lösung gefüllten Apparat unbesorgt umwenden durfte.

Es konnte so bald die eine, bald die andere Platte als Anode verwandt werden (Fig. 2).

Den Abstand derselben bestimmte ich, indem ich ein Stückchen Glasrohr so zuschliff, dass es, in den Apparat gelegt, die beiden Electroden eben noch berührte.

Die Länge des Röhrchens maass ich mittels eines Mikrometers. Ich erreichte so eine Genauigkeit von etwa 0,003 cm.

Um das Eindringen der Luft möglichst gut zu vermeiden, wurde der Apparat nach dem Füllen mit Lack zugestrichen.

Versuche stellte ich an mit Zink, Cadmium, Silber, Blei, Zinn und Nickel, doch führten nur die mit den beiden ersten Metallen zu brauchbaren Resultaten.

III. Prüfung der Methode an Zinksulfat.

Anfangs arbeitete ich, wie Weber, mit käuflichem Zink, nahm jedoch später absolut reines, wodurch aber die Resultate *nicht* merklich verändert wurden.

Die kreisrunden, genau abgedrehten und polirten Platten hatten einen Radius von 6,5 cm (5,5 cm betrug der innere Radius des Glasringes) und eine Dicke von 1 cm.

Von Zeit zu Zeit, d. h. nach drei bis vier Versuchen, wurden sie mit reinstem, destillirtem Quecksilber frisch amalgamirt.

Unmittelbar vor dem Füllen mit der entsprechenden Salzlösung wurden sie mit einem reinen Tuche fest abgerieben, mit Salzsäure, Wasser und Alkohol gewaschen und dann mit der frisch abgekochten luftfreien Lösung gründlich abgespült oder auch in Aether getaucht und unter der Luftpumpe getrocknet.

Wie schon von verschiedenen Forschern nachgewiesen wurde, zeigen zwei gleiche Electroden, zwischen denen sich eine Salzlösung desselben Metalles befindet, stets eine gewisse Potentialdifferenz, welche zwar durch Kurzschluss der beiden Platten verringert wird, nach längerer Zeit aber wieder zum Vorschein kommt.

Während nun nach Weber amalgamirte Zinkplatten von dieser Eigenschaft frei wären, *konnte ich trotz Anwendung der oben erwähnten Vorsichtsmaassregeln dies nicht erreichen.*

Bei meinen in grosser Anzahl angestellten Beobachtungen betrug die Potentialdifferenz — wir wollen sie Anfangspolarisation nennen — für Zink mit Zinksulfat, Zinkformiat oder Zinkacetat stets 1—30 Procent der durch die Concentrationsdifferenz hervorgerufenen.

Selbstverständlich wird hierdurch bei der Berechnung der Werth des Diffusionscoefficienten erheblich beeinflusst.

Wollte man nun die Anfangspolarisation direct als Correction in Rechnung ziehen, so wäre dies absolut unrichtig, da durch den primären Strom die Oberflächenbeschaffenheit der beiden Platten und damit auch jenes störende Moment vollständig verändert wird. Ebensowenig ist es gestattet, diejenige Potentialdifferenz, die noch vorhanden ist, nachdem sich die Concentrationen völlig ausgeglichen haben, als Correction in die Berechnung einzuführen; denn man müsste zur Bestimmung derselben entweder warten, bis die Diffusion vollständig vorüber ist, was mindestens einen Tag dauern dürfte — in solch langer Zeit würde sich aber, wie bekannt, die den Oberflächen eigene Potentialdifferenz von selbst erheblich verändern — oder man müsste nach Beendigung des Versuches durch sorgfältiges Schütteln die Concentrationen ausgleichen; hierdurch würden aber die Verhältnisse in der Flüssigkeit und an den Metallflächen so sehr gestört, dass die darnach beobachtete Polarisation absolut nicht maassgebend wäre.

Doch hoffe ich einen anderen Ausweg gefunden zu haben, wie der folgende, mit Zinksulfat angestellte Versuch zeigt. Die Concentration der Lösung war dieselbe wie bei Weber, nämlich 0,312 cm. Der Abstand L der Platten betrug 0,545 cm. Um $8^1/_2$ Uhr Vormittags wurde die luftfreie Flüssigkeit zwischen die sorgsam abgeriebenen Platten eingefüllt und der Apparat waagrecht im Thermostaten aufgestellt. Nachdem zu dem Galvanometerwiderstand von 387 Ohm noch 200 Ohm dazu geschaltet worden, zeigten die beiden Electroden um $8^h\ 45^m$ eine Potentialdifferenz von 1,2 Scalentheilen Ausschlag, um $9^h\ 15^m$ hatte sich die Richtung derselben gewendet, der Galvanometerausschlag betrug jetzt — 3,5 Scalentheile und blieb bis $9^h\ 30^m$ constant. Von $9^h\ 30^m$ bis $11^h\ 30^m$ ging hierauf ein galvanischer Strom von 0,089 Ampère durch das System, und zwar, wie schon oben erwähnt, von der unteren Platte zur oberen. Um $2^h\ 20^m$, also 2 Stunden 50 Minuten, nachdem der primäre Strom geöffnet worden, begann die Bestimmung der electromotorischen Kraft der Diffusionszelle.

In der folgenden Tabelle steht unter t die Zeit von dem Augenblick an gerechnet, da der primäre Strom geöffnet

worden, unter s die auf Bogen corrigirten, am Galvanometer abgelesenen Ausschläge, unter T die Temperatur im Thermostaten, unter Δ log die Differenzen der Logarithmen zweier Ausschläge im Abstand von einer halben Stunde, und endlich in der letzten Columne unter k der nach obiger Formel aus Δ log berechnete Diffusionscoefficient, wobei der Tag die Zeiteinheit bildet.

t	s	T	t	s	T	Δ log	k
$2^h\ 50^m$	234,8	18,18°	$3^h\ 20^m$	206	18,18°	0,05683	0,1890
3^h	224,7	18,18°	30	197,1	18,18°	0,05691	0,1893
10	215	18,18°	40	188,9	18,18°	0,05621	0,1869
			50	181,1	18,17°	0,05595	0,1861
			4^h	173,6	18,17°	0,05514	0,1834
			10	166,5	18,17°	0,05482	0,1823
			20	159,7	18,17°	0,05462	0,1816
			30	153,2	18,17°	0,05429	0,1806

Am nächsten Morgen betrug der Galvanometerausschlag + 11 Scalentheile.

Aus diesem Versuch wie aus fast allen späteren ergiebt sich eine continuirliche Abnahme des Diffusionscoefficienten.

Wollen wir aber an der Richtigkeit der Fick'schen Theorie festhalten, so können wir den Grund hierfür nur in einer durch den primären Strom hervorgebrachten störenden Polarisation, welche sich zu der von der Concentrationsdifferenz herrührenden addirt, suchen, mag nun dieselbe auf einer ungleichmässigen Gestaltung der Oberfläche durch das Auflösen bez. Niederschlagen des Metalles oder in einer Occlusion von Gasen beruhen.

Nennen wir nun jene störende Polarisation φ und nehmen wir an, dass der Diffusionscoefficient k während des ganzen Versuches, φ wenigstens während einer Stunde constant sei, so ergiebt sich:

$$\frac{s_1 - \varphi}{s_2 - \varphi} = \frac{s'_1 - \varphi}{s'_2 - \varphi}$$

(s_1 und s'_1, bez. s_2 und s'_2 sind die Galvanometerausschläge im Abstande von $^1/_2$ Stunde), da

$$\frac{s_1 - \varphi}{s_2 - \varphi} = e^{-\frac{\pi^2}{L^2} k (t_2 - t_1)}$$

$$\frac{s'_1 - \varphi}{s'_2 - \varphi} = e^{-\frac{\pi^2}{L^2} k (t'_2 - t'_1)}$$

und

$$t_2 - t_1 = t'_2 - t'_1 ,$$

also

$$\varphi = \frac{(s_2 s'_1 - s_1 s'_2)}{(s_2 - s_1) - (s'_2 - s'_1)} .$$

Ich berechnete nun φ aus dieser Formel für möglichst viele s, welche in bestimmten Zeitabschnitten am Galvanometer abgelesen wurden; so ergab sich:

$$\left.\begin{aligned} s_1 &= s_{2^h\,50^m} = 324{,}8 \\ s_2 &= s_{3^h\,20^m} = 206 \\ s'_1 &= s_{3^h\,10^m} = 215 \\ s'_2 &= s_{3^h\,40^m} = 188{,}9 \end{aligned}\right\} \varphi_1 = 23{,}7;$$

$$\left.\begin{aligned} s_3 &= s_{3^h} = 224{,}7 \\ s_4 &= s_{3^h\,30^m} = 197{,}1 \\ s'_3 &= s_{3^h\,20^m} = 206 \\ s'_4 &= s_{3^h\,50^m} = 181{,}1 \end{aligned}\right\} \varphi_2 = 33{,}3$$

etc.

Die einzelnen Werthe von φ schwanken regellos, da bei dieser Berechnung selbstverständlich kleine Beobachtungsfehler schon einen grossen Einfluss haben. Ich nahm daher aus allen das Mittel Φ und zog dies als Correction von den Grössen s ab.

Es ergab sich:

$$\begin{aligned} \varphi_1 &= 23{,}7 \\ \varphi_2 &= 33{,}3 \\ \varphi_3 &= 35{,}3 \\ \varphi_4 &= 35{,}7 \\ \varphi_5 &= 17{,}9 \\ \varphi_6 &= 17{,}7 \\ \hline \Phi &= 27{,}3 \end{aligned}$$

Durch Anwendung dieser Correction erhielten die Differenzen der Logarithmen und die Diffusionscoefficienten folgende Werthe:

Δ log	k
0,06490	0,2158
0,06541	0,2175
0,06502	0,2162
0,06516	0,2167
0,06470	0,2152
0,06480	0,2155
0,06507	0,2164
0,06521	0,2169
Mittel: 0,06503	0,2163

also

$$k = 0{,}2163 \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}}\right)$$

oder auch

$$k' = 25{,}32 \,.\, 10^{-7} \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}}\right).$$

Dieses Correctionsverfahren wendete ich bei allen folgenden Versuchen an.

Während nun die Diffusionscoefficienten, die sich aus verschiedenen Versuchen für die gleiche Salzlösung bei derselben Temperatur ergeben, ohne Anwendung der Correctur um 10 bis 20 Proc. voneinander verschieden sind, nähern sie sich durch Berücksichtigung von Φ auf 2 bis 3 Proc.

Einen schlagenden Beweis für die Zulässigkeit dieser Berechnungsweise findet man bei Betrachtung von Taf. I.

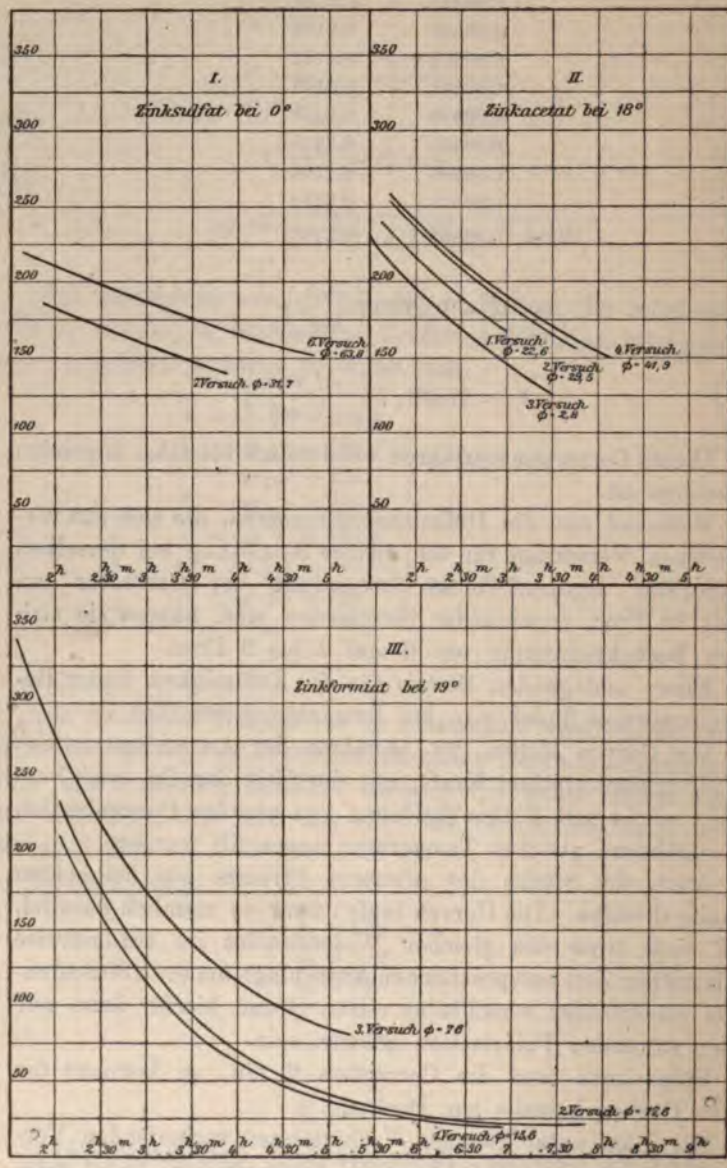
Die Curven stellen die Abnahme der Ausschläge s, also der electromotorischen Kraft, mit der Zeit dar für zwei Versuche, welche mit Zinksulfatlösung von gleicher Concentration bei annähernd gleicher Temperatur angestellt wurden.

Auch die Stärke des primären Stromes war bei beiden beinahe dieselbe. Die Curven laufen zwar so ziemlich parallel, doch sind trotz des gleichen Widerstandes im Stromkreise die derselben Zeit entsprechenden Ausschläge um etwa 30 Scalentheile voneinander verschieden. Der Grund hierfür kann nur in der störenden Polarisation gelegen sein.

Führt man nun die Correction Φ ein, so kommen die beiden Curven beinahe zur Deckung.

Bei allen unter gleichen Verhältnissen verlaufenden Versuchen, wie den auf Taf. II und III verzeichneten, findet man, dass die Curven bei Berücksichtigung von Φ zwar nicht voll-

Tafel I—III.



kommen zusammenfallen, so doch sich auf wenige Scalentheile nähern.

Einen weiteren Beweis liefern die Versuche mit Zinkformiat, welche auf Taf. III dargestellt sind. Infolge des bedeutend grösseren Diffusionscoefficienten kann bei diesem Salz die Diffusion schon nach verhältnissmässig kurzer Zeit als beinahe vollendet angesehen werden. Die Beobachtungen wurden 7 bis $7^1/_2$ Stunden fortgesetzt; aus der Zeichnung ergiebt sich, dass sich die Ausschläge den berechneten Werthen von Φ, nämlich 15,6 bez. 17,6, asymptotisch nähern, was wohl ein weiterer Beweis für die Nothwendigkeit der Correction Φ ist. Eine Beziehung zwischen der Grösse Φ und der vor Beginn des Versuches oder nach beendeter Diffusion beobachteten Polarisation konnte ich in den übrigen Fällen nicht finden, was nach dem oben Erwähnten leicht verständlich ist. Ebensowenig ist Φ abhängig von der Stärke des primären Stromes.

IV. Resultate.

Die Versuchsanordnung und Berechnungsweise war bei allen folgenden Versuchen ebenso wie beim ersten. Ich will daher nur die Resultate angeben.

A. Zinksalze.

a) Zinksulfate. Concentration 0,312 g/cm².

2. Versuch. $L = 0{,}545$ cm, $\Phi = 31{,}6$ Scalentheile. Stärke des primären Stromes = 0,090 Amp. Dauer der Beobachtung von $1^h\,30^m$—$3^h\,30^m$ nach dem Oeffnen des primären Stromes.

$T = 18{,}00^0$, $k = 0{,}2091\left(\frac{cm^2}{Tag}\right)$ oder $k' = 24{,}20 \cdot 10^{-7}\left(\frac{cm^2}{sec}\right)$.

3. Versuch. $L = 0{,}545$ cm, $\Phi = 56{,}8$ Scalentheile. Stärke des primären Stromes = 0,090 Amp. Dauer der Beobachtung von $1^h\,35^m$—$2^h\,45^m$ und von $4^h\,5^m$—$5^h\,25^m$.

$T = 18{,}02^0$, $k = 0{,}2093\left(\frac{cm^2}{Tag}\right)$ oder $k' = 24{,}28 \cdot 10^{-7}\left(\frac{cm^2}{sec}\right)$.

4. Versuch. $L = 0{,}539$ cm, $\Phi = 14{,}1$ Scalentheile. Stärke des primären Stromes = 0,100 Amp. Dauer der Beobachtung von $1^h\,30^m$—4^h.

$T = 17{,}61^0$, $k = 0{,}2012\left(\frac{cm^2}{Tag}\right)$ oder $k' = 23{,}29 \cdot 10^{-7}\left(\frac{cm^2}{sec}\right)$.

5. Versuch. $L = 0{,}539$ cm, $\Phi = 0{,}8$ Scalentheile. Stärke des primären Stromes = 0,11 Amp. Dauer der Beobachtung von $1^h\,55^m - 3^h\,35^m$.

$$T = 17{,}74^0,\ k = 0{,}2044\left(\frac{cm^2}{Tag}\right) \text{ oder } k' = 23{,}66 \cdot 10^{-7}\left(\frac{cm^2}{sec}\right).$$

6. Versuch. $L = 0{,}545$ cm, $\Phi = 63{,}8$ Scalentheile. Stärke des primären Stromes = 0,091 Amp. Dauer der Beobachtung von $1^h\,40^m - 4^h\,30^m$.

$$T = 0^0,\ k = 0{,}1173\left(\frac{cm^2}{Tag}\right) \text{ oder } k' = 13{,}57 \cdot 10^{-7}\left(\frac{cm^2}{sec}\right).$$

7. Versuch. $L = 0{,}545$ cm, $\Phi = 31{,}7$ Scalentheile. Stärke des primären Stromes = 0,0896 Amp. Dauer der Beobachtung von $2^h\,10^m - 3^h\,50^m$.

$$T = -0{,}21^0,\ k = 0{,}1187\left(\frac{cm^2}{Tag}\right) \text{ oder } k' = 13{,}73 \cdot 10^{-7}\left(\frac{cm^2}{sec}\right).$$

Nimmt man daher aus den bei annähernd gleicher Temperatur mit Zinksulfatlösung von der Concentration 0,312 (g/cm²) angestellten Versuchen das Mittel, so ergiebt sich für

$$T = \begin{cases} 18{,}18^0 \\ 18{,}00 \\ 18{,}02 \\ 17{,}61 \\ 17{,}74 \end{cases} \qquad k = \begin{cases} 0{,}2163 \\ 0{,}2091 \\ 0{,}2093 \\ 0{,}2021 \\ 0{,}2044 \end{cases} \qquad \text{oder } k' = \begin{cases} 25{,}32 \\ 24{,}20 \\ 24{,}28 \\ 23{,}29 \\ 23{,}66 \end{cases}$$

$$17{,}91^0 \qquad 0{,}2082\left(\frac{cm^2}{Tag}\right) \qquad 24{,}15 \cdot 10^{-7}\left(\frac{cm^2}{sec}\right)$$

ferner für:

$$T = \begin{cases} 0^0 \\ -0{,}21 \end{cases} \qquad k = \begin{cases} 0{,}1137 \\ 0{,}1187 \end{cases} \qquad \text{oder } k' = \begin{cases} 13{,}57 \\ 13{,}73 \end{cases}$$

$$-0{,}10^0 \qquad k = 0{,}1162\left(\frac{cm^2}{Tag}\right) \qquad k' = 13{,}65 \cdot 10^{-7}\left(\frac{cm^2}{sec}\right).$$

Hieraus ergiebt sich der Temperaturcoefficient

$$\vartheta = 0{,}0427.$$

b) Zinksulfat-Normallösung.

1. $L = 0{,}538$ cm, $\Phi = 3{,}1$ Scalentheile. Stärke des primären Stromes = 0,115 Amp. Dauer der Beobachtung von $1^h\,40^m - 2^h\,55^m$.

$$T = 14{,}75^0,\ k = 0{,}2360\left(\frac{cm^2}{Tag}\right) \text{ oder } k' = 27{,}32 \cdot 10^{-7}\left(\frac{cm^2}{sec}\right).$$

2. $L = 0{,}538$ cm, $\Phi = 4{,}5$ Scalentheile. Stärke des primären Stromes = 0,115 Amp. Dauer der Beobachtung von $1^h\,40^m - 3^h\,40^m$.

$T = 14{,}79^0$, $k = 0{,}2350 \left(\frac{cm^2}{Tag}\right)$ oder $k' = 27{,}20 \,.\, 10^{-7} \left(\frac{cm^2}{sec}\right)$.

Nimmt man aus diesen beiden Versuchen das Mittel, so ergiebt sich für Normal-Zinksulfatlösung für

$$T = \begin{cases} 14{,}75 \\ 14{,}79 \end{cases} \qquad k = \begin{cases} 0{,}2360 \\ 0{,}2350 \end{cases} \qquad k' = \begin{cases} 27{,}32 \\ 27{,}20 \end{cases}$$

$$14{,}77 \qquad 0{,}2355 \left(\frac{cm^2}{Tag}\right) \qquad 27{,}26 \,.\, 10^{-7} \left(\frac{cm^2}{sec}\right)$$

Daraus folgt analog den Beobachtungen von Weber, Schuhmeister u. a. eine Zunahme des Diffusionscoefficienten bei Abnahme der Concentration.

c) Zinkacetat. Doppelnormallösung (d. h. 2 g-Aeq. auf den Liter).

1. $L = 0{,}545$ cm, $\Phi = 22{,}6$ Scalentheile. Stärke des primären Stromes = 0,091 Amp. Dauer der Beobachtung von $1^h\,40^m - 2^h\,50^m$.

$T = 17{,}99^0$, $k = 0{,}2113 \left(\frac{cm^2}{Tag}\right)$ oder $k' = 24{,}46 \,.\, 10^{-7} \left(\frac{cm^2}{sec}\right)$.

2. $L = 0{,}545$ cm, $\Phi = 29{,}3$ Scalentheile. Stärke des primären Stromes = 0,092 Amp. Dauer der Beobachtung von $1^h\,55^m - 3^h\,35^m$.

$T = 18{,}03^0$, $k = 0{,}2019 \left(\frac{cm^2}{Tag}\right)$ oder $k' = 23{,}37 \,.\, 10^{-7} \left(\frac{cm^2}{sec}\right)$.

3. $L = 0{,}545$ cm, $\Phi = 2{,}8$ Scalentheile. Stärke des primären Stromes = 0,093 Amp. Dauer der Beobachtung von $1^h\,50^m - 3^h\,30^m$.

$T = 17{,}98^0$, $k = 0{,}2136 \left(\frac{cm^2}{Tag}\right)$ oder $k' = 24{,}72 \,.\, 10^{-7} \left(\frac{cm^2}{sec}\right)$.

4. $L = 0{,}545$ cm, $\Phi = 41{,}9$ Scalentheile. Stärke des primären Stromes = 0,093 Amp. Dauer der Beobachtung von $1^h\,40^m - 4^h$.

$T = 18{,}13^0$, $k = 0{,}2105 \left(\frac{cm^2}{Tag}\right)$ oder $k' = 24{,}37 \,.\, 10^{-7} \left(\frac{cm^2}{sec}\right)$.

5. $L = 0{,}550$ cm, $\Phi = 30{,}4$ Scalentheile. Stärke des primären Stromes = 0,081 Amp. Dauer der Beobachtung von $1^h\,55^m - 3^h\,35^m$.

$T = 18{,}12^0$, $k = 0{,}2102 \left(\frac{cm^2}{Tag}\right)$ oder $k' = 24{,}33 \,.\, 10^{-7} \left(\frac{cm^2}{sec}\right)$.

6. $L = 0{,}550$ cm, $\Phi = 6{,}7$ Scalentheile. Stärke des primären Stromes $= 0{,}096$ Amp. Dauer der Beobachtung von $1^h\,40^m - 3^h\,10^m$.

$$T = 0{,}03^0, \quad k = 0{,}1193 \left(\frac{cm^2}{Tag}\right) \text{ oder } k' = 13{,}81 \,.\, 10^{-7} \left(\frac{cm^2}{sec}\right).$$

7. $L = 0{,}550$ cm, $\Phi = 5{,}4$ Scalentheile. Stärke des primären Stromes $= 0{,}097$ Amp. Dauer der Beobachtung von $2^h - 4^h\,30^m$.

$$T = 0{,}04^0, \quad k = 0{,}1196 \left(\frac{cm^2}{Tag}\right) \text{ oder } k' = 13{,}85 \,.\, 10^{-7} \left(\frac{cm^2}{sec}\right).$$

Nimmt man daher das Mittel aus den mit Zinkacetat-Doppelnormallösung bei annähernd gleicher Temperatur angestellten Versuchen, so ergiebt sich für:

$$T = \begin{cases} 17{,}99^0 \\ 18{,}03 \\ 17{,}98 \\ 18{,}13 \\ 18{,}12 \end{cases} \qquad k = \begin{cases} 0{,}2113 \\ 0{,}2019 \\ 0{,}2136 \\ 0{,}2105 \\ 0{,}2102 \end{cases} \qquad \text{oder } k' = \begin{cases} 24{,}46 \,.\, 10^{-7} \\ 23{,}37 \,.\, 10^{-7} \\ 24{,}72 \,.\, 10^{-7} \\ 24{,}37 \,.\, 10^{-7} \\ 24{,}33 \,.\, 10^{-7} \end{cases}$$

$$\overline{18{,}05^0} \qquad \overline{0{,}2095 \left(\frac{cm^2}{Tag}\right)} \qquad \overline{24{,}25 \,.\, 10^{-7} \left(\frac{cm^2}{sec}\right)}$$

ferner für

$$T = \begin{cases} 0{,}03^0 \\ 0{,}04 \end{cases} \qquad k = \begin{cases} 0{,}1193 \\ 0{,}1196 \end{cases} \qquad \text{oder } k' = \begin{cases} 13{,}81 \,.\, 10^{-7} \\ 13{,}85 \,.\, 10^{-7} \end{cases}$$

$$\overline{0{,}035^0} \qquad \overline{0{,}11945 \left(\frac{cm^2}{Tag}\right)} \qquad \overline{13{,}83 \,.\, 10^{-7} \left(\frac{cm^2}{sec}\right)}$$

Daraus ergiebt sich der Temperaturcoefficient:

$$\vartheta = 0{,}0418.$$

Dieser Werth stimmt so ziemlich mit dem für Zinksulfat überein.

d) Zinkformiat. $^1/_2$-Normallösung (d. h. $^1/_2$ g-Aeq. auf den Liter).

Obwohl der Diffusionsverlauf ziemlich lange Zeit, nämlich 6—7 Stunden beobachtet wurde, so konnte doch nicht die ganze Curve zur Berechnung von k benutzt werden, da bei den späteren Ablesungen die electromotorische Kraft der Concentrationskette infolge des grossen Diffusionscoefficienten von Zinkformiat schon sehr klein war, und daher kleine Schwankungen von Φ die Berechnung von k vollständig unsicher machten.

1. $L = 0{,}510$ cm, $\Phi = 15{,}6$ Scalentheile. Stärke des primären Stromes = 0,05 Amp. Dauer der Beobachtung von $2^h\,5^m - 3^h\,35^m$.

$$T = 19{,}01^0, \quad k = 0{,}4739 \left(\frac{cm^2}{Tag}\right) \text{ oder } k' = 54{,}85 \,.\, 10^{-7} \left(\frac{cm^2}{sec}\right).$$

2. $L = 0{,}510$ cm, $\Phi = 17{,}6$ Scalentheile. Stärke des primären Stromes — 0,05 Amp. Dauer der Beobachtung von $2^h\,5^m - 3^h\,25^m$.

$$T = 19{,}06^0, \quad k = 0{,}4618 \left(\frac{cm^2}{Tag}\right) \text{ oder } k' = 53{,}45 \,.\, 10^{-7} \left(\frac{cm^2}{sec}\right).$$

3. $L = 0{,}51$ cm, $\Phi = 76{,}0$ Scalentheile. Stärke des primären Stromes = 0,04 Amp. Dauer der Beobachtung von $1^h\,35^m - 2^h\,35^m$.

$$T = 19{,}04^0, \quad k = 0{,}4605 \left(\frac{cm^2}{Tag}\right) \text{ oder } k' = 53{,}31 \,.\, 10^{-7} \left(\frac{cm^2}{sec}\right).$$

Als Mittel ergiebt sich aus den drei letzten Resultaten:

$$T = \begin{cases} 19{,}01^0 \\ 19{,}06 \\ 19{,}04 \end{cases} \qquad k = \begin{cases} 0{,}4739 \\ 0{,}4618 \\ 0{,}4605 \end{cases} \qquad \text{oder } k' = \begin{cases} 54{,}85 \,.\, 10^{-7} \\ 53{,}45 \,.\, 10^{-7} \\ 53{,}31 \,.\, 10^{-7} \end{cases}$$

$$\overline{19{,}04^0} \qquad \overline{0{,}4654 \left(\frac{cm^2}{Tag}\right)} \qquad \overline{53{,}87 \,.\, 10^{-7} \left(\frac{cm^2}{sec}\right)}$$

Weitere Versuche mit Zinknitrat und Zinkchlorid ergaben, dass die Methode auf diese Salze nicht anwendbar sei, da nicht unbedeutende Mengen von Quecksilber beim Durchleiten des primären Stromes durch dieselben aufgelöst werden und auch Gasentwickelung kaum zu vermeiden ist.

B. Cadmiumsulfat-Doppelnormallösung
(d. h. 2 Grammäquivalente oder 1 Grammmolecül auf den Liter).

Die Cadmiumplatten, welche aus reinstem galvanisch reducirtem Metall gegossen und, um mehr Festigkeit zu bekommen, auf 3 mm starkes Kupferblech aufgelöthet waren, hatten einen Radius von 4,5 cm und eine Dicke von 2 mm. (Lichter Radius des Glasringes 3,9 cm.)

Bei Versuch 1 und 2 waren sie polirt, aber unamalgamirt, bei Versuch 3 stark, bei 4 sehr schwach amalgamirt.

1. $L = 0{,}525$ cm, $\Phi = 42{,}5$ Scalentheile. Stärke des primären Stromes = 0,029 Amp. Dauer der Beobachtung von $1^h\,30^m - 3^h\,10^m$.

$$T = 18{,}97^0,\ k = 0{,}2398\left(\frac{cm^2}{Tag}\right) \text{ oder } k' = 27{,}76 \cdot 10^{-7}\left(\frac{cm^2}{sec}\right).$$

2. $L = 0{,}525$ cm, $\Phi = 0$ Scalentheile. Stärke des primären Stromes = 0,030 Amp. Dauer der Beobachtung von $2^h\,35^m - 3^h\,25^m$.

$$T = 19{,}16^0,\ k = 0{,}2492\left(\frac{cm^2}{Tag}\right) \text{ oder } k' = 28{,}85 \cdot 10^{-7}\left(\frac{cm^2}{sec}\right).$$

3. $L = 0{,}525$ cm, $\Phi = 70{,}3$ Scalentheile. Stärke des primären Stromes = 0,031 Amp. Dauer der Beobachtung von $4^h\,30^m - 6^h\,30^m$.

$$T = 19{,}10^0,\ k = 0{,}2484\left(\frac{cm^2}{Tag}\right) \text{ oder } k' = 28{,}75 \cdot 10^{-7}\left(\frac{cm^2}{sec}\right).$$

4. $L = 0{,}550$ cm, $\Phi = 109{,}7$ Scalentheile. Stärke des primären Stromes = 0,030 Amp. Dauer der Beobachtung von $2^h\,30^m - 4^h\,40^m$.

$$T = 18{,}92^0,\ k = 0{,}2452\left(\frac{cm^2}{Tag}\right) \text{ oder } k' = 28{,}39 \cdot 10^{-7}\left(\frac{cm^2}{sec}\right).$$

Als mittlerer Werth ergiebt sich also für den Diffusionscoefficienten von 2-Normal-Cadmiumsulfatlösung.

18,97°	0,2398	$27{,}76 \cdot 10^{-7}$
19,16°	0,2492	$28{,}85 \cdot 10^{-7}$
19,11°	0,2484	$28{,}75 \cdot 10^{-7}$
18,92°	0,2452	$28{,}39 \cdot 10^{-7}$
für $T = 19{,}04^0$	$k = 0{,}2456$	$k' = 28{,}44 \cdot 10^{-7}$

C. Versuche mit Blei, Silber und Zinn.

1. Blei mit Bleiacetat-Doppelnormallösung.

Die Versuche mit diesem Metalle ergaben Resultate, welche um den 10fachen Betrag voneinander verschieden und daher absolut unbrauchbar sind.

Die Platten waren aus reinstem Blei angefertigt, welches mir von der Accumulatorenfabrik in Hagen aufs freundlichste überlassen wurde, wofür ich hiemit meinen verbindlichsten Dank ausspreche. Es gelang mir zwar, indem ich den gefüllten Apparat ungefähr einen halben Tag kurz geschlossen stehen liess, die Anfangspolarisation sehr zu vermindern. Wenn gleich-

wohl die Versuche unbrauchbar sind, so ist dies nach den Beobachtungen Salomon's[1]) begreiflich, der bei der Untersuchung von Concentrationsketten aus Bleilösungen zwischen Bleielectroden ebenfalls keine Resultate erzielte.

Auch hatte die Anode nach dem Oeffnen des Apparates eine schwarzbraune Farbe, was auf die Bildung von Oxyden durch den primären Strom schliessen lässt.

2. Silber mit Silbernitrat-0,5-Normallösung.

Auf folgende Weise gelang es mir, sehr reine, gleichmässige Silberelectroden herzustellen.

Zwei kreisrunde Platten aus sogenannten reinstem, 2 mm dickem Silberblech mit einem Radius von 6,5 cm wurden sehr sorgfältig polirt und nach mehrfachem Waschen mit Alkohol und Aether einen Tag lang gleichzeitig in ein und demselben Cyansilberbad mit sehr geringer Stromdichte versilbert, bis sie vollständig fleckenlos weiss erschienen. Nachdem sie herausgenommen und abermals mit Wasser, Alkohol und Aether abgespült worden, wurde die zu untersuchende Silbernitratlösung sofort eingefüllt. Wenn trotz aller Sorgfalt die Versuche keine brauchbaren Resultate lieferten, so ist dies leicht zu erklären; denn mag auch die Anfangspolarisation einen sehr kleinen Werth haben, so verschwindet doch die Homogenität der beiden Platten beim Durchleiten des primären Stromes vollständig, da sich bekanntlich aus Silbernitratlösung das Metall in feinen Kryställchen ausscheidet. Eine krystallinische und eine nahezu amorphe Fläche zeigen aber, in eine gleichmässige Lösung getaucht, selbstverständlich eine nicht unbedeutende Potentialdifferenz. Ausserdem ist diese, wie ich beobachtete, äusserst variabel (sie verändert sich oft in einer Stunde um 50 Procent), sodass eine Berechnung von Φ nach der oben angegebenen Methode ausgeschlossen ist. —

Wie vorauszusehen war, scheiterten meine Versuche mit Nickel und Nickelsulfat daran, dass es wohl unmöglich ist, einigermaassen polarisationsfreie Platten aus diesem Metalle darzustellen, die mit Zinn und Zinnchlorid angestellten dagegen an der nicht zu vermeidenden Gasentwickelung beim Durchleiten des primären Stromes.

1) Salomon, Ztschr. f. physik. Chem. **24.** (1) p. 55. 1897.

Schlusskritik der Weber'schen Methode.

Aus meinen Versuchen ergiebt sich, dass man bei Anwendung der Weber'schen Methode trotz ihrer grossen Vorzüge mit vielen Schwierigkeiten zu kämpfen hat. Leider ist sie daher nur auf ziemlich wenige Fälle beschränkt.

Durch die oben besprochene Correction hoffe ich aber trotzdem brauchbare Werthe gefunden zu haben.

Leider sind, soweit mir bekannt, die Diffusionscoefficienten von Zinkacetat, Zinkformiat und Cadmiumsulfat noch nicht bestimmt worden; die von mir für Zinksulfat gefundenen Werthe sind etwas kleiner als die meisten früher beobachteten. Während ich für die Concentration $c = 0{,}312\,(g/cm^3)$, bei der Temperatur $T = 17{,}91^0$ $k = 0{,}2082$ fand, ist nach Weber bei $T = 18{,}4$ für die gleiche Concentration $k = 0{,}2404\,(cm^2/Tag)$, nach Schuhmeister[1]) für $T = 18{,}5$

$$c = 0{,}17229\,, \quad k = 0{,}2445\,,$$
$$c = 0{,}40352\,, \quad k = 0{,}248\,,$$
$$c = 0{,}48622\,, \quad k = 0{,}235\,,$$

nach Long[2]) bei $T = 15^0$ für eine $^1/_2$-Normallösung $k = 0{,}269$.

Da bekanntlich alle mechanischen Störungen die Diffusion beschleunigen, so ist der Grund für die verhältnissmässig kleinen Werthe meiner Resultate in der ausserordentlichen Constanz der Temperatur und vollständigen Freiheit von Erschütterungen, die ich durch meine Versuchsanordnung erreichte, zu suchen.

Nach meinen Beobachtungen vermag schon ein äusserst leichter Stoss den ganzen Vorgang zu verändern.

Auch habe ich anfangs bei mehreren Versuchen, bei denen ich auf die Constanz der Temperatur weniger geachtet und kleine Erschütterungen weniger vermieden habe, etwas grössere Werthe gefunden.

Geringe Verunreinigungen der Lösung haben keinen merklichen Einfluss auf das Resultat. So zeigte ein Versuch mit ungereinigtem käuflichen Zinksulfat denselben Verlauf wie die mit reiner Substanz.

---

1) Schuhmeister, Wiener Ber. **2.** (79) p. 603. 1879.
2) Long, Wied. Ann. **9.** p. 613. 1880.

Ist von den zwei Zinkelectroden die eine etwas stärker amalgamirt als die andere und wird eine homogene Lösung dazwischen gefüllt, so zeigt sich, wie auch Des Coudres[1]) gründlicher nachweist, ein Strom, der von der schwach amalgamirten zur stärker amalgamirten geht. Wird nun, wie es bei obigen Versuchen der Fall war, von der unteren Platte zur oberen ein galvanischer Strom durch die Lösung geleitet, so transportirt dieser Zink von der Anode zur Kathode; diese wird dadurch auf der Oberfläche an Zink reicher, während jene daran ärmer wird. Da hierdurch ein Unterschied in der Concentration der beiden die Lösung berührenden Amalgamflächen und deshalb ein Strom von der oberen Platte zur unteren entsteht, so könnte daraus vielleicht die störende Polarisation Φ theilweise erklärt werden.

Obige Versuche führte ich im physikalischen Institute der Universität zu München aus und gestatte mir daher zum Schluss auch an dieser Stelle den Herren Professoren E. v. Lommel und L. Graetz, sowie Hrn. Dr. Fomm für ihre aufs liebenswürdigste ertheilten werthvollen Rathschläge meinen besten Dank auszusprechen.

München, Physik. Institut der Universität.

1) Des Coudres, Wied. Ann. 52. p. 191. 1894.

(Eingegangen 26. Januar 1898.)

12. *Ueber die latente Verdampfungswärme (L oder) l d w; von J. A. Groshans.*

Mit Hülfe der Zahl 81,78[1]) lässt sich sehr bequem die genaue Grösse des Dampfvolumens ($D\,V$) von $A\,g$ einer Substanz bei 0,76 m Druck und beim Siedepunkt ($1\,s\,d$) ausdrücken, es ist nämlich

$$D\,V = 81{,}78\;T\,s\,d \text{ ccm.}$$

In dieser Formel ist A (das Moleculargewicht) implicite enthalten, weshalb wir die Formel auch

$$\frac{D\,V\,1\,g \times A}{T\,s\,d} = 81{,}78$$

schreiben können.

Wir werden nun dieser Formel, welche das Dampfvolumen von $A\,g$ giebt, eine andere Formel (von Trouton herrührend) gegenüber stellen; letztere hat bekanntlich zwei verschiedene Constanten, nämlich 21,139 und 25,89, und zwar ist

$$21{,}139\,\sqrt{1{,}5} = 25{,}89.$$

Indessen haben wir hier zu unserem Zweck nur mit der kleineren der beiden Constanten zu thun (statt des gebräuchlichen Symbols L werden wir das Symbol $l\,d\,w\,1\,g$ (*l*atente *D*ampf*w*ärme) anwenden.

Wir haben also die beiden Formeln:

1° Dampfvolumen — 2° für $l\,d\,w$

$$\frac{D\,V\,1\,g \times A}{T\,s\,d} = 81{,}78 \quad \text{und} \quad \frac{l\,d\,w\,1\,g \times A}{T\,s\,d} = 21{,}139.$$

Die genaue Formgleichheit der beiden Formeln fällt sogleich auf.

Wenn man die eine Formel durch die andere dividirt, so verschwinden A und $T\,s\,d$ und man bekommt schliesslich

$$\frac{D\,V\,1\,g}{l\,d\,w\,1\,g} = \frac{81{,}78}{21{,}139} = 3{,}8687 \text{ ccm.}$$

1) J. A. Groshans, Wied. Ann. **61.** p. 780. 1897.

Wir sind nunmehr zu einem wichtigen Resultat gekommen, welches bisher unseres Wissens unbekannt (jedoch nicht ungeahnt) war. In Worte umgesetzt lautet es:

„Eine (kleine) Calorie, welche zur Verdampfung irgend eines chemischen Körpers verbraucht wird, entwickelt dabei stets die *gleiche* Anzahl Cubikcentimeter Dampf, bei 0,76 und bei der Siedetemperatur gemessen; die Anzahl Cubikcentimeter ist genau = 3,8687 ccm."

Da diese Zahl häufiger angewendet werden wird, werden wir sie bisweilen zu 3.86.. abkürzen. Fürs erste werden wir zeigen, wie man mittels dieser Zahl die ldw aller Körper leicht finden kann, und dann, dass diese Zahl uns Aufschluss über den Zusammenhang der beiden Trouton'schen Constanten giebt.

Wir wissen mit Bestimmtheit, dass alle chemischen Körper durch diese beiden Trouton'schen Constanten 21,139 und 25,89 in zwei Gruppen getheilt werden, welche theilweise ganz verschiedene Eigenschaften haben; der Einfluss dieser Constanten äussert sich, wie wir andeuten werden, auf die Dichtigkeit dsd der Flüssigkeiten, auf die Constante xsd und somit auf das Verdampfungsvolumen von 1 g; auch ist die Formel für correspondirende Siedetemperaturen[1]) vielleicht schärfer auf Körper mit 25,89, als auf Körper mit 21,139 anwendbar.

Wir gehen dazu über, die obengenannte A-Formel

$$\frac{DV1g \times A}{81{,}78} = Tsd$$

in eine B-Formel umzusetzen; wenn man nämlich in die A-Formel den Werth von

$$Tsd = A/B\,27{,}8\sqrt{xsd}$$

substituirt, erhält man die B-Formel

$$DV1g \times B = 2273{,}6\sqrt{xsd}\ \text{ccm.}^{2})$$

Wir werden hier eine kleine Tabelle einschalten, welche die Volumina von Bg für $xsd = 1, 2, 3, 4, 5$ angiebt:

---

1) J. A. Grosbans, Wied. Ann. **60.** p. 169. 1897.

2) Die A-Formel giebt das Dampfvolumen für Ag und die B-Formel für Bgr; die absoluten Zahlen für die Dampfvolumina der beiden Formeln verhalten sich also wie die Zahlen A und B eines Körpers.

$$2273{,}6\ \sqrt{1} = 2273{,}6 \text{ ccm.}$$
$$2273{,}6\ \sqrt{2} = 3215{,}3$$
$$2273{,}6\ \sqrt{3} = 3938{,}0$$
$$2273{,}6\ \sqrt{4} = 4547{,}2$$
$$2273{,}6\ \sqrt{5} = 5083{,}9$$

Wir haben früher[1]) eine Tabelle mitgetheilt von 20 Körpern, welche alle $TB/A = 62{,}2$ (übereinstimmend mit $x\,s\,d = 5$) haben, und von welchen also Bg immer 5083,9 ccm Dampf beim Siedepunkt liefern.

Wir haben nun für eine kleinere Anzahl dieser 20 Körper die $l\,d\,w$ berechnet, vorausgesetzt, dass die ausgewählten Substanzen (wie höchst wahrscheinlich) alle die Constante 21,139 besitzen. Jeder Körper hat für 1 g das Dampfvolumen $5083{,}9/B$ ccm und dieser Bruch durch 3,86 dividirt, giebt $l\,d\,w$; wir haben die beobachteten $l\,d\,w$ beigefügt, wo dieselben bekannt sind.

Tabelle 1.

Namen	Formel	B	$l\,d\,w$		
			berechnet	beobachtet	
Aether	$C_4H_{10}O$	15	87,6	88,4	Wirtz
Toluol	C_7H_8	15	87,6	86,8	Ramsay
Allyläthyläther	$C_5H_{10}O$	16	82,1		
Allyläther	$C_6H_{10}O$	17	77,3		
Propionsäureäthyl	$C_5H_{10}O_2$	17	77,3	77,1	R. Schiff
Propionsäureallyl	$C_6H_{10}O_2$	18	73,0		
Benzoësäuremethyl	$C_8H_8O_2$	18	73,0	Vgl. unten	
Salicylmonomethyl	$C_8H_8O_3$	19	69,2		
Oxalsäureäthyl	$C_6H_{10}O_4$	20	65,7		

Wie man sieht, sind die latenten Wärmen den Zahlen B, B umgekehrt proportional; für jeden Körper ist $l\,d\,w \times B = 1314$ (constante Zahl); Körper mit gleichem B (und gleichem $x\,s\,d$) haben auch gleiche $l\,d\,w$.

Auf die latenten Wärmen von $C_8H_8O_2$ und $C_8H_8O_3$ kommen wir später zurück. (Vgl. unten.)

1) J. A. Groshans, Wied. Ann. **61.** p. 144. 1897.

Wir lassen hier noch eine zweite Tabelle von 6 Estern der Fettsäuren folgen; diese besitzen bekanntlich die Constante 21,139; die beobachteten ldw sind alle von R. Schiff, die ldw sind vom Verfasser berechnet nach (seiner) Formel

$$ldw = \frac{587{,}69}{B}\sqrt{xsd}.$$

Diese Formel ist eine Uebersetzung der Trouton'schen A-Formel in eine B-Formel und giebt solche Werthe, welche mit den mittels der Trouton'schen Formel berechneten identisch sind, was unten gezeigt werden soll.

Tabelle 2.

Ester der Fettsäuren.

Formel	B	xsd	ldw		Formel	B	xsd	ldw	
			ber.	beob. Schiff				ber.	beob. Schiff
$C_3H_6O_2$	11	3	92,1	92,1	$C_6H_{12}O_2$	20	6	71,5	72,9
$C_4H_8O_2$	14	4	83,3	83,3	$C_7H_{14}O_2$	23	7	66,3	67,6
$C_5H_{10}O_2$	17	5	77,1	77,1	$C_8H_{16}O_2$	26	8	63,0	63,9

Wenn man das xsd irgend einer Fettsäure mit dem xsd des ihr isomeren Esters vergleicht, sieht man, dass das xsd der Säure zwei oder drei Einheiten höher ist als das xsd des isomeren Esters.

Die Gleichung (vgl. oben): 1 (kl) Cal. — 3,8687 ccm kann auch aufgefasst werden als:

$$1 \text{ ccm Dampf} = \frac{1}{3{,}8687} \text{ Cal.} = 0{,}25848 \text{ Cal.},$$

folglich ist:

$$1 \text{ l Dampf} = 258{,}48 \text{ Cal.}$$

Für Aether und andere Körper (mit 21,139) hat man also:

$$ldw = 258{,}48 \times D\,V \text{ Liter}$$

und für Aether

$$ldw = 258{,}48 \times 0{,}3389 = 87{,}61 \text{ Cal.}$$

Für Wasser und andere Körper mit 25,89 muss statt 258,48

der mit $\sqrt{1,5}$ multiplicirte Werth, also die Zahl 316,57 angewendet werden. Demnach ist für Wasser:

$$l\,d\,w = 316{,}57 \times 1{,}6946 = 536{,}5 \text{ Cal.}$$

Später wird die Erfahrung lehren, welche Art von Formeln die bequemste ist.

Wenn man die beiden (folgenden) Gleichungen, von welchen die erste vom Verfasser selbst herrührt, während die andere der mechanischen Wärmelehre angehört, combinirt, so ergiebt sich eine nicht unwichtige Consequenz.

Die Gleichungen sind:

(1) 1 Cal. = 3,8687 ccm Dampf,

(2) 1 Cal. = 425 m/g,

folglich ist 425 m/g = 3,8687 ccm und 1 l Dampf = 112410 m/g. für Körper mit 21,139.

Für Körper mit 25,89 ist dagegen 1 l Dampf = 112410 $\sqrt{1,5}$ = 134540 m/g.

Wir gehen über zur Besprechung der Körper mit der (Trouton'schen) Constante 25,89, und wir werden diese Constante immer als $21{,}139\sqrt{1,5} = 25{,}89$ auffassen.

(Die Zahl 25,89 correspondirt nach Trouton's Formel genau mit 536,5, welche Regnault für Wasser beobachtet hat.)

Das Dampfvolumen des Wassers stimmt mit seinem $x\,s\,d$ überein, nur ist dies $x\,s\,d$ selbst, bei den Körpern mit 25,89, auffallend grösser als bei den Körpern mit 21,139, was wir bei der Zusammenstellung der Alkylalkohole mit den isomeren Alkyläthern zeigen werden.

Demnach ist das Dampfvolumen des Wassers (das bekanntlich ausserordentlich gross ist) nach der Formel:

$$D\,V = 5083{,}9/3 = 1694{,}6 \text{ ccm.}$$

Da ferner 1694,6/3,8687 nur 438,05 Cal. liefert, so fehlen also (536,5 − 438,05 =) 98,45 Cal.

Nun müssen wir aber bedenken, dass die latente Verdampfungswärme zwei grundverschiedene Arten von Arbeit liefert, nämlich auswendige (nützliche) und inwendige Arbeit.

Die auswendige Arbeit ist dem Dampfvolumen proportional; für 1 cbm beträgt sie 24,314 (grosse) Cal. und für das Dampfvolumen 1,695 m (von Wasser) 41,20 Cal.

Da nun die restirenden 98,45 Cal. das Volumen des Wasserdampfes weder vergrössern noch verkleinern, so können sie nur die innere Arbeit vergrössern. Deshalb scheint es dem Verfasser nützlich, für Wasser, Alkohole und analoge Körper die $x\,l\,d\,w$ anzudeuten als $^3/_2\,x\,s\,d$, oder $l\,d\,w$ mittels der Formel:

$$l\,d\,w = \frac{\text{Dampfvolumen}}{3{,}86\ldots}\sqrt{1{,}5}$$

zu berechnen.

Wir gehen zur näheren Betrachtung der Trouton'schen Formel über, mit welcher die Wissenschaft nunmehr bereichert worden ist.

Es ist dies in der That eine merkwürdige Formel, gleichviel ob man die Grössen A oder B ins Auge fasst.

Sowohl der Zähler als auch der Nenner in der Formel enthalten beide A (der Nenner implicite); wenn man nämlich für T seinen Werth $= A/B$ 27,8 $\sqrt{x\,s\,d}$ substituirt, so bekommt man:

$$l\,d\,w\,1\,g \times B = 587{,}69\sqrt{x\,s\,d}.$$

Diese Gleichung liefert für Körper mit 21,139 sofort $l\,d\,w_1$; wir haben sie bereits oben dazu angewendet. Für Wasser und andere Körper mit 25,89 hat man dagegen die Formel:

$$l\,d\,w_1 \times B = 587{,}69\,(\sqrt{x\,s\,d}\ \sqrt{1{,}5});$$

an die Stelle von $\sqrt{5}$ tritt also z. B. $\sqrt{7{,}5}$.

Es folge nunmehr die Tab. 3.

Tabelle 3.

Wasser und Alkohole.

Namen	Formel	B	$x\,s\,d$	$x\,l\,d\,w$	berech.	$l\,d\,w$ beobachtet
Wasser	H_2O_1	3	5	7,5	536,5	536,5 R.
Methylalkohol	$C_1H_4O_1$	6	5,25	7,875	274,9	267,5 W.
Aethylalkohol	$C_2H_6O_1$	9	6	9	195,9	201,4 L.
Propylalkohol	$C_3H_8O_1$	12	7	10,5	158,4	164,0 „
Butylalkohol	$C_4H_{10}O_1$	15	8	12	135,7	138,2 „
Amylalkohol	$C_5H_{12}O_1$	18	9	13,5	120,0	118,1 „

R. = Regnault, W. = Wirtz, L. = Longuinine.

Auch folgt noch eine Tabelle, welche die verschiedenen beobachteten $x\,s\,d$ für je zwei isomere Körper enthält, nämlich für sieben Aether $C_pH_{2p+2}O$ (Untersuchungen von Dobriner) und sieben damit isomere Alkohole (Untersuchungen von Zander).

Tabelle 4.

Aethyläther (von Dobriner) und damit isomere Alkohole (Zander) haben ganz verschiedene $x\,s\,d$.

Gemeinschaftliche Formel	Aether	Trout.-Const. = 21,139 $x\,s\,d$	Alkohole	Trout.-Const. = 25,89 $x\,s\,d$
C_3H_8O	me me	3	Aethylalkohol	6
C_5H_8O	me ae	4,17	Propylalkohol	7
$C_4H_{10}O$	ae ae	5	Butylalkohol	8
$C_5H_{12}O$	ae pro	6,14	Amylalkohol	9
$C_6H_{14}O$	pro pro	7,24	Hexylalkohol	10
$C_7H_{16}O$	pro bu	8,43	Heptylalkohol	11
$C_8H_{10}O$	bu bu	9,56	Octylalkohol	12

Ueber den möglichen Einfluss der beiden Trouton'schen Constanten 21,139 und 25,89 auf die correspondirenden Siedetemperaturen.

In Bezug auf die Gleichung[1])

$$\frac{Tp\,(\text{cps})}{Tp\,(\text{aq})} = \frac{T760\,(\text{cps})}{T760\,(\text{aq})}$$

hegt der Verfasser (jetzt) einigen Zweifel, ob sie ebenso scharf auf die Körper mit 21,139 passen wird, wie auf die Körper mit 25,89.

Daher wünscht er hier einige interessante Berechnungen von Zeuner[2]) zu erwähnen. Zeuner hat für acht Körper, unter welchen sich Wasser und Alkohol (mit 25,89) und Aether und Chloroform (mit 21,139) befinden, nach Regnault's Untersuchungen die Siedetemperaturen bei 1, 2, 3 etc. bis 10 Atmosphären berechnet.

1) J. A. Groshans, Wied. Ann. **60.** p. 169. 1897.

2) Zeuner, Grundz. der mech. Wärmelehre. 2. Ausg. Leipzig 1866. p. 254.

Ueber den Einfluss der beiden verschiedenen Constanten der Trouton'schen Formel auf das specifische Gewicht der Flüssigkeiten beim Siedepunkt.

Bisher wurde eine wichtige physikalische Eigenschaft, die Dichte dsd, nur wenig beachtet; denn gemeinhin diente sie nur dazu, das Molecularvolumen nach der Formel:

$$MV = \frac{A}{dsd}$$

berechnen zu können. War dies einmal geschehen, so hatte die Densität dsd ihre Schuldigkeit gethan; viele Experimentatoren erwähnten daher wohl das Molecularvolumen, nicht aber die Densität.

Eine grosse Bedeutung erlangen dagegen die Dichten dsd beim Siedepunkt, wenn man dieselben als Function nicht von A, sondern von B schreibt in der Form:

$$dsd = \frac{B}{xsd} \times \text{Const.}$$

Wir haben diese so wichtige Constante die Constante Y genannt.

Jedoch hat die Constante Y keinen festen unveränderlichen Werth. Sie ist indessen in vielen homologen Serien ungefähr für alle Körper gleich gross; somit sind in diesem Falle bei gleichen xsd die Densitäten dsd den Zahlen B direct proportional.

Der Verfasser hat in seiner letzten Mittheilung die Grösse der Constante Y in den isomeren Reihen der Alkyläther (von Dobriner) und der Ester der Fettsäuren (von Elsasser) berechnet und will hier nicht darauf zurückkommen; er hält es aber für nöthig, hier noch eine Tabelle mit Untersuchungen von R. Schiff einzuschalten; die darin erwähnten Kohlenwasserstoffe gehören zu verschiedenen homologen Reihen (vgl. Tab. 6 auf folgender Seite).

Die Reihen der Alkyläther (Dobriner) und der Ester (Elsasser) nebst den Kohlenwasserstoffen (von R. Schiff) haben alle $ldw = 21{,}139$ und dies ist auch der Fall mit den Halogenalkylen (von Masson).

Was nun die Körper mit $ldw = 25{,}89$ betrifft, so ist für diese die zu dsd gehörige Constante Y in der Regel viel grösser; auch ihr Grössenwechsel ist viel grösser als für die Constanten Y bei Körpern mit $ldw = 21{,}139$.

Tabelle 6.

Namen	Formel	beob. Siede-punkt	xsd	dsd	B	Constante $Y = \frac{dsd \times xsd}{B}$
Sec-Pentan	C_5H_{12}	31	6,67	0,6132	17	0,2406
Nm-Hexan	C_6H_{14}	69	8,17	0,6142	20	0,2509
di-iso-Butyl	C_8H_{18}	108	9,76	0,6166	26	0,2315
di-iso-Amyl	$C_{10}H_{22}$	159	12,29	0,6126	32	0,2353
Amylen	C_5H_{10}	36	5,68	0,6356	15	0,2408
Caprylen	C_8H_{16}	123	9,33	0,6606	24	0,2453
Diamylen	$C_{10}H_{20}$	156	10,93	0,6611	30	0,2409
Diallyl	C_6H_{10}	59	5,34	0,6503	16	0,2211
Benzol	C_6H_6	80	3,82	0,8111	12	0,2581
Toluol	C_7H_8	109	5,02	0,7781	15	0,2606
Metaxylol	C_8H_{10}	139	6,34	0,7572	18	0,2672
Nm prop Benzol	C_9H_{12}	158	7,38	0,7399	21	0,2599

Die grösste Constante Y giebt von den nur C, H und O enthaltenden Körpern das Wasser:

	xsd	B	dsd	Constante Y
H_2O	5	3	0,9588	1,5980

Verglichen mit der Constante $Y = 0{,}25$, ist seine Constante Y mehr als sechsmal grösser, denn $1{,}5980 / 0{,}25 = 6{,}39$ und die Densität des Wassers dsd ist auch mehr als sechsmal so gross, verglichen mit Körpern, deren Constante nicht grösser als 0,25 ist; dies folgt aus der Gleichung:

$$dsd / \text{const. } Y = B / xsd,$$

in welcher B und xsd invariable Grössen sind.

Für die Aethylalkohole ist die Verschiedenheit der Constanten Y nicht ganz so gross; ihre Constante Y überragt indessen noch um vieles die gewöhnliche Constante 0,25.

Hier folgen die Eigenschaften dreier Alkohole.

	B	$x\,s\,d$	Const. Y $\frac{d\,s\,d \times x\,s\,d}{B}$	Const. $(d\,s\,d)$ / 0,25
Methylalkohol	6	5,25	0,655	2,620
Aethylalkohol	9	6	0,504	2,116
Propylalkohol	12	7	0,423	1,692

Die Constante Y wird also allmählich kleiner bis zum:

	B	$x\,s\,d$	Const. Y	Y / 0,25
Octylalkohol	27	12	0,302	1,210

Dies ist der letzte Alkohol, dessen $d\,s\,d$ untersucht ist.

Somit wird die Densität $d\,s\,d$ eines Körpers häufig andeuten, zu welcher Gruppe (mit Bezug auf $l\,d\,w$) er gehört.

(Eingegangen 30. November 1897.)

13. *Ueber die Expansion, auch mit Bezug auf die latente Dampfwärme; von J. A. Groshans.*

Im allgemeinen ist die Definition der Expansion enthalten in folgender Formel:

$$\text{Exp. von 1 g} = \frac{\text{Dampfvolumen beim Siedepunkt}}{\text{flüssiges Volumen beim Siedepunkt}}.$$

Wenn man statt für 1 g die Volumina des Dampfes und der Flüssigkeit für B g berechnet, bleibt natürlich die Expansion ungeändert.

Indessen erhält man in letzterem Falle als Endresultat (für alle chemischen Körper) die bequeme Formel:

$$\text{Exp.} = \frac{2273{,}6 \times \text{const. } y}{\sqrt{x\,s\,d}} \text{ ccm.}$$

Die Expansion ist also unabhängig von A und B und nur abhängig von $x\,s\,d$ und der Constante y.

Körper mit gleichem $x\,s\,d$ und gleicher Constante y haben also gleiche Expansion.

In solchem Falle sind die für B g berechneten Dampfvolumina von zwei (oder mehr) Körpern einander vollkommen gleich, und die flüssigen Volumina sind auch einander nahezu gleich.

Wir werden hier einen neuen Fall beschreiben, welcher viele (zehn oder mehr) Körper umfasst, von denen nur zwei hervorgehoben werden sollen; es handelt sich hier um zwei nahe verwandte Körper, deren empirische Formeln nahezu gleich, nur um ein Sauerstoffatom verschieden sind; die Untersuchungen sind von Kopp.

Nr. 1. Benzoes. Methyl, $C_8H_8O_2$; $x\,s\,d = 5$; beob. Siedepunkt 198°, berechneter 196,7; $d\,s\,d = 0{,}9158$ (Dumas', Kopp's Berechnung); $B = 18$; flüss. Volumen $= B/d\,s\,d = 19{,}65$ ccm.

Nr. 2. Salicyls. Monomethyl, $C_8H_8O_3$; $x\,s\,d = 5$; beob. Siedepunkt 223°, berechneter 224,3; $d\,s\,d = 0{,}9618$; $B = 19$; $B/d\,s\,d = 19{,}63$ ccm.

Die Constante y ist bei beiden Körpern ungefähr = 0,25.

Beide Körper haben absolut gleiches Dampfvolumen (für B g) $= 227 \,..\, \sqrt{5} = 5083{,}6$ ccm.

Man hat also für die Expansionen:

		Dampfvol.	Flüss. Vol.	Expansion
Nr. 1.	$C_8H_8O_2$	5083,9	19,63	259,0 ccm
Nr. 2.	$C_8H_8O_3$	5083,9	19,65	258,7 „

Vom *A*-Standpunkt aus würde man die folgenden Formeln angewendet haben

für $C_8H_8O_2$ für $C_8H_8O_3$

$$\text{Exp.} = \frac{81{,}78\,T}{M\,V} = 259 \text{ ccm}; \quad \text{Exp.} = \frac{81{,}78\,T}{M\,V} = 259 \text{ ccm}.$$

Die Endresultate wären zwar ganz dieselben gewesen, allein es war nicht die mindeste Uebereinstimmung weder zwischen den beiden Gasvolumina, noch zwischen den beiden Molecularvolumina ersichtlich gewesen; vom *B*-Standpunkt aus ergiebt sich das in der That merkwürdige Phänomen ohne weiteres; vom *A*-Standpunkt aus kommt dagegen das Phänomen erst nach (langweiligen) Rechnungen zum Vorschein.

Die anderen Körper, welche mit $C_8H_8O_2$ und $C_8H_8O_3$ gleiche Expansion haben, sind Toluol und dessen Halogenproducte sowie noch einige andere Substanzen.

Wir sahen oben, dass 1 ccm von jedem der beiden Körper $C_8H_8O_2$ und $C_8H_8O_3$ beim Verdampfen 259 ccm Dampf liefert. Hier glaubt der Verfasser eine neue physikalische Thatsache aufgefunden zu haben, nämlich die, dass zwei Körper mit ähnlichen Formeln und von gleicher Expansion auch (nicht für 1 g, sondern für 1 ccm) die gleiche Capacität für latente Dampfwärme besitzen.

Jedenfalls giebt diese gleiche Capacität den *nothwendigen Grund* für das Phänomen der gleichen Expansion ab.

Jeder Körper, mit der ihm eigenen Densität *d s d*, veränderte 1 ccm seiner Flüssigkeit in 258,8 ccm Dampf (bei verschiedener Temperatur); wenn man diese Zahl durch 3,86.. dividirt, erhält man für 1 ccm 66,98 Cal.; um *l d w* für 1 g zu bekommen, hat man 67,98 durch *d s d* zu dividiren; man erhält also:

$$\text{für } C_8H_8C_2 \quad \frac{66{,}98}{0{,}9158} = \overset{l\,d\,w\ 1\,g}{73{,}1}$$

und

$$\text{für } C_8H_8O_3 \quad \frac{66{,}98}{0{,}9681} = 69{,}2$$

und (vgl. oben)

$$(73{,}1 \times 18) = (69{,}2 \times 19) = 1315.$$

Man darf als richtig hinstellen (wie es scheint), dass Körper mit gleichem $x\,s\,d$, gleicher Constante y und mithin gleicher Expansion auch in ihrer latenten Dampfwärme (für $B\,g$) übereinstimmen werden.

Man kann dann schliessen, dass die Fettsäuren (höchst wahrscheinlich) die Trouton'sche Constante 25,89 besitzen, da die Heptylsäure $C_7H_{14}O_2$ mit $x\,s\,d = 10{,}14$ nahezu die gleiche Expansion besitzt wie der Hexylalkohol $C_6H_{14}O$ ($x\,s\,d = 10$).

Dasselbe ist noch mit etwas grösserer Uebereinstimmung der Fall für $C_8H_{16}O_2$ (Säure) und $C_7H_{16}O$ (Alkohol).

Die Aehnlichkeit wird wohl auch daher rühren, dass in beiden Fällen die zu vergleichenden Körperpaare die gleiche Anzahl Wasserstoffatome besitzen.

Erstes Beispiel. Säure $C_7H_{14}O_2$: Siedepunkt beob. 223; $x\,s\,d = 10{,}14$; $d\,s\,d = 0{,}7429$; $B = 23$; flüss. Volumen $B/d\,s\,d = 30{,}96$; Dampfvolumen für $B\,g = 7240$; Exp. = (Dampfvol. $B\,g$/flüss. Vol. $B\,g$) = 233,9; Const. $y = 0{,}327$.

Alkohol $C_6H_{14}O$; $x\,s\,d = 10$: Siedep. beob. 156; Siedep. ber. 154,0; $d\,s\,d = 0{,}6982$; $B = 21$; flüss. Vol. $B/d\,s\,d = 30{,}01$; Dampfvol. für B g = 7190 ccm; Exp. = 239,01; Const. $y = 0{,}332$.

Zweites Beispiel. Säure $C_8H_{16}O_2$: $x\,s\,d = 11$; Siedep. beob. 236; Siedep. ber. 237,7; $d\,s\,d = 0{,}7264$; $B = 26$; flüss. Vol. $B/d\,s\,d = 35{,}79$; Dampfvol. = 7531 ccm; Exp. = 210,4; Const. $y = 0{,}306$.

Alkohol $C_7H_{16}O$: $x\,s\,d = 11$; Siedep. beob. 176; Siedep. ber. 172,7; $d\,s\,d = 6876$; $B = 24$; flüss. Vol. $B/d\,s\,d = 35{,}39$; Dampfvol. = 7531 ccm; Exp. = 213,1; Const. $y = 0{,}315$.

Die sämmtlichen Beobachtungen in beiden Beispielen sind von Zander.

Synoptische Skizze des ganzen Phänomens.

Wir werden unserer letzten Mittheilung einige Daten entlehnen.

Das Endresultat von Dampfvolumen / flüssiges Volumen beim Siedepunkt ist immer dasselbe:

$$\text{Exp.} = \frac{227 \ldots \text{Const. } y}{\sqrt{x\,s\,d}}$$

und wenn man für die Constante y die bestimmte Zahl 0,25 nimmt:

$$\text{Exp.} = \frac{568{,}4}{\sqrt{x\,s\,d}}.$$

Nun werden wir $x\,s\,d$ successive $= 1, 2, 3$ etc. setzen; wir bemerken hier beiläufig, dass $x\,s\,d = 1$ nur selten vorkommt; es ist uns nur ein einziges Beispiel bekannt.

Der Bruch $568{,}4/\sqrt{x\,s\,d}$ nimmt dann folgende Werthe an (unter die *berechneten* Werthe setzen wir die *beobachteten* Resultate aus Masson's Tabelle der Expansionen der Alkylhalogene[1]):

Berechnete Expansionen.

$\sqrt{1}$	$\sqrt{2}$	$\sqrt{3}$	$\sqrt{4}$
568,4	402	328	284

Beobachtete Expansionen.

Methyle		Aethyle		Propyle	
C_1H_3Cl	401	C_2H_5Cl	337	C_3H_7Cl	285
C_1H_3J	404	C_2H_5Br	332	C_3H_7Br	290
		C_2H_5J	328	C_3H_7J	287
				Phenyl	
				C_6H_5F	288
				C_6H_5Cl	290
				C_6H_5Br	292
				C_6H_5J	291

Berechnete Expansionen.

$\sqrt{5}$	$\sqrt{6}$	$\sqrt{7}$	$\sqrt{8}$
254	232	215	201

Beobachtete Expansionen.

Butyle		Amyle	
C_4H_9Cl	252	$C_5H_{11}Cl$	227
C_4H_9J	257	$C_5H_{11}Br$	231
Körper $C_pH_qO_r$		$C_5H_{11}J$	228
$C_8H_8O_2$	258		
$C_8H_8O_2$	258		

Die von Masson in seiner Tabelle erwähnten Expansionen sind nicht mit Hülfe von B berechnet; es wurde nur die Formel

$$\text{Exp.} = \frac{81{,}78\,Tsd}{MV}$$

angewendet.

1) J. A. Groshans, Wied. Ann. **61.** p. 780. 1897.

Indessen besitzen F, Cl, Br und J (wie auch die Metalle und alle anderen Elemente) ihre eigenen *B*-Zahlen, welche zwar bekannt und leicht zu finden sind, für die sich aber die Fachmänner bisher nicht interessirt haben.

Dies wird aber alles bald anders werden.

Es ist dem Verfasser, am späten Abend seines langen Lebens, ein wahres Bedürfniss, diese seine Hoffnung und zugleich feste Ueberzeugung hier vertrauensvoll auszusprechen.

Scheveningen, October 1897.

(Eingegangen 30. November 1897.)

14. *Theorie und Anwendung eines Instrumentes zur Messung des Astigmatismus (Astigmometer); von R. Straubel.*

Bei einer Untersuchung des Verhältnisses der Quercontraction zur Längsdilatation (des sog. Poisson'schen Coefficienten) drängte sich die Frage auf, welche Hülfsmittel besitzen wir zur experimentellen Bestimmung der Gestalt von Flächen? Es erscheint zunächst klar und ist ja thatsächlich theilweise richtig, dass die Hülfsmittel der physikalischen Beschaffenheit der betreffenden Fläche entsprechend sehr verschieden sein müssen; was z. B. für die Grenzfläche eines festen Körpers zweckmässig ist, erscheint für ein Gebilde wie eine Wellenfläche schwer verwerthbar. Aber nichtsdestoweniger kann es bisweilen einfach und zweckmässig sein, eine Art von Flächen geradezu durch eine andere zu untersuchen.

Im Folgenden soll 1. eine einfache Methode zur Erzeugung, Veränderung und Untersuchung von Lichtwellenflächen gegeben und 2. gezeigt werden, dass wir unter Umständen in diesen Wellenflächen bequeme und empfindliche Hülfsmittel zur Untersuchung der Grenzflächen von Körpern haben.

In Bezug auf den ersten Theil sei bemerkt, dass es sich natürlich nicht um beliebig gestaltete und beliebig grosse Lichtwellenflächen handeln kann, sondern um so zu sagen unendlich kleine, durch Angabe der beiden Hauptkrümmungsradien charakterisirte Flächenstücke. Die Normalenschaar eines solchen Flächenelementes bildet ein unendlich dünnes astigmatisches Strahlenbüschel und wir können deshalb auch sagen, dass wir uns zunächst mit einer Methode zur Erzeugung, Veränderung und Untersuchung von solchen Strahlenbüscheln beschäftigen wollen.

In Bezug auf den zweiten Theil, nämlich die Anwendung solcher Strahlenbüschel zur Untersuchung der Gestalt von Körperflächen ist dann klar, dass nur ein successives Unter-

suchen der einzelnen Flächenelemente, d. h. die Bestimmung der beiden Hauptkrümmungsradien in den einzelnen Flächenelementen erfolgen wird.

Von dem Process der Erzeugung eines so dünnen astigmatischen Strahlenbüschels interessirt uns offenbar hauptsächlich ein Theil, nämlich die Erzeugung der astigmatischen Differenz, d. h. der Differenz der reciproken Werthe der beiden Hauptkrümmungsradien. Ist dies geleistet, so haben wir bekanntermaassen in dem axialen Durchgang der Wellenfläche durch sphärische Linsen ein genügendes Mittel, um — und zwar ohne Aenderung der astigmatischen Differenz — diese Wellenfläche soweit axial symmetrisch durchzubiegen, bis die beabsichtigte mittlere Krümmung erreicht ist, d. h. die Summe der reciproken Hauptkrümmungsradien den gewünschten Werth hat. Damit soll indess keineswegs gesagt sein, dass diese beiden Processe nothwendig oder auch nur zweckmässig geschieden werden müssen, sondern nur, dass bei erzielter astigmatischer Differenz die Erreichung einer vorgeschriebenen mittleren Krümmung leicht durch bekannte Mittel möglich ist.

Das Principielle der hier zu beschreibenden Methode zur Erzeugung einer beliebigen (stetig veränderlichen) astigmatischen Differenz besteht darin, dass *zwei astigmatisch wirkende optische Bestandtheile, und zwar speciell zwei Cylinderlinsen,* in der Weise *drehbar gegeneinander angeordnet sind,* dass der Astigmatismus der Combination verändert wird. Allerdings ist es ja bekanntermaassen bereits mit einem einzigen optischen Bestandtheil, z. B. einer um einen Durchmesser drehbaren sphärischen Linse möglich, continuirlich variablen Astigmatismus zu erzielen[1]); aber die Benutzung der hier speciell vorgeschlagenen Combination, nämlich zweier und zwar in ihrer Ebene gegeneinander verdrehbarer Cylinderlinsen, hat unter anderem den Vorzug, leicht berechenbar zu sein, also eine empirische Aichung nicht zu gebrauchen und weiter eine günstigere Abhängigkeit der astigmatischen Differenz von der Grösse der Drehung zu besitzen. Mit der hier gewählten Anordnung ist natürlich auch

1) Es ist dies sogar möglich, ohne dass diese Linse irgend welche sammelnde oder zerstreuende, d. h. die mittlere Krümmung einer durchtretenden Wellenfläche verändernde Wirkung ausübt; weiter kann eine solche Linse sogar sphärisch und chromatisch corrigirt sein.

der weitere, mehr technische Vortheil verknüpft, dass nur ein Minimum an Raum, Material und Arbeit benöthigt wird.

Dass eine solche Combination eine variable astigmatische Differenz liefert, ist leicht an Specialfällen einzusehen. So sind offenbar zwei gegeneinander verdrehbare Linsen gleicher Brennweite einer Cylinderlinse variabler Stärke äquivalent, deren Axe den Winkel der Axen der Bestandtheile halbirt. Nehmen wir weiter zwei Cylinderlinsen von entgegengesetzt gleicher Brennweite, so wirkt die Combination bei paralleler Lage der Axen wie eine Planplatte, bei gekreuzter in der einen Richtung als Sammellinse, in der dazu senkrechten als Zerstreuungslinse; die mittlere Krümmung einer hindurchtretenden Wellenfläche wird nicht geändert und die astigmatische Differenz ist doppelt so gross wie bei einer einzigen Linse gleicher Brennweite. Diese beiden angeführten Fälle bieten besonders einfache Verhältnisse und zwar deshalb, weil, um feststehende astigmatische Focalebenen zu erzielen, die Drehungen der Bestandtheile in sehr einfacher Beziehung zu stehen haben, nämlich — wie für den ersten Fall klar — entgegengesetzt gleich sein müssen. Im zweiten Falle, nämlich bei entgegengesetzt gleicher Brennweite, liegen die astigmatischen Focalebenen um 45^0 zu den Winkelhalbirenden der Cylinderaxen geneigt.

Um die quantitativen Verhältnisse zu übersehen, wenden wir uns zur analytischen Behandlung und zwar wollen wir die Aufgabe so formuliren:

Es sei gegeben ein unendlich kleines Stück einer Wellenfläche, unmittelbar dahinter zwei der Wellenfläche parallele, unendlich dünne Cylinderlinsen, deren Axen von dem Axenstrahl des unendlich dünnen Axenbüschels geschnitten werden, es wird die Lage und Gestalt der Wellenfläche nach dem Durchtritt gesucht.

Die Axe des Strahlenbüschels sei z-Axe, die beiden Hauptkrümmungsebenen im Durchschnittspunkte des Axenstrahles mit der Wellenfläche $x\,z$- und $y\,z$-Ebene; das Coordinatensystem sei ein Rechtssystem. Die Wellenfläche habe vor dem Eintritt die Coordinaten x, y, z, nach dem Durchtritt x''', y''', z''', den Begrenzungsflächen der beiden Cylinderlinsen mögen die Coordinaten x', y', z' und X', Y', Z' (erste Cylinderlinse) bez. x'', y'', z'' und X'', Y'', Z'' (zweite Cylinderlinse) entsprechen. Ferner

mögen die z-Coordinaten der Schnittpunkte der Flächen mit der z-Axe durch den Index 0 unterschieden sein. Sämmtliche Coordinaten sollen in der Beziehung zu einander stehen, dass sie einem beliebigen, aber *ein und demselben* Strahle des Büschels entsprechen. Bezüglich der Krümmungsradien der Wellen- und Cylinderflächen sei festgesetzt, dass jede Strecke von einem Krümmungsmittelpunkte nach den hier betheiligten Flächenpunkten positiv betrachtet wird, falls sie mit der positiven z-Axe des Systems gleichgerichtet ist. Wir bezeichnen ferner mit ϱ_1 und ϱ_2 die Hauptkrümmungsradien der ursprünglichen, mit ϱ_1''' und ϱ_2''' die der hindurchgetretenen Wellenfläche, mit ϱ' und r' die Krümmungsradien der ersten, mit ϱ'' und r'' die der zweiten Cylinderlinse, sowie mit f'' und f''' die Brennweiten derselben. Schliesslich mögen die Erzeugenden der beiden Cylinderlinsen mit der x-Axe die Winkel δ' und δ'' einschliessen, wobei der positive Drehungssinn einer Drehung von der positiven x- zur positiven y-Axe entsprechen soll.

Zur Lösung unserer Aufgabe sind bekanntlich verschiedene Wege möglich; man kann einerseits einen beliebigen Strahl des unendlich dünnen Büschels unter Berücksichtigung des Brechungsgesetzes durch die vier brechenden Flächen hindurchverfolgen und erhält dann in der Orthogonalfläche des austretenden Büschels die gesuchte Wellenfläche; man kann andererseits aber auch direct die Veränderungen der Wellenfläche bei dem Durchgang durch die Cylinderlinsen bestimmen und dies führt hier am raschesten zum Ziele.

Bekanntlich liegen auf dem (beliebig gestalteten) Wege eines Strahles zwischen zwei Orthogonal-, d. h. Wellenflächen, die gleiche Anzahl von Wellenlängen oder, anders ausgedrückt, zwischen zwei beliebigen Wellenflächen hat die optische Länge der Lichtwege, d. h. die Summe der Producte aus Brechungsexponent und geometrischer Länge, einen constanten Werth. Dies scheint zunächst wenig zu nützen, da wir ja den geometrischen Lichtweg mittels des Brechungsgesetzes oder irgend eines äquivalenten (z. B. Minimum-) Satzes erst bestimmen müssen. In der That würde dies auch im allgemeinen nothwendig sein. Wenn wir uns aber auf ein unendlich dünnes Strahlenbüschel beschränken und weiter die brechenden Flächen senkrecht zu diesem stehen, so vernachlässigen wir offenbar

nur unendlich kleine Grössen 2. Ordnung, falls wir an Stelle des wirklichen Strahlenverlaufes einen der z-Axe parallelen setzen; die Durchmesser des Wellenflächenelementes, sowie die Neigungen der Strahlen zur z-Axe sind dabei als unendlich kleine Grössen 1. Ordnung angenommen worden.

Nach diesen Bemerkungen wollen wir die Gleichheit der optischen Länge zweier Lichtwege analytisch formuliren. Als einen derselben werden wir natürlich zweckmässiger Weise den auf der z-Axe ungebrochen verlaufenden Axenstrahl nehmen. Die Gleichung lautet:

$$\begin{aligned} &z' - z + n'(Z' - z') + z'' - Z' + n''(Z'' - z'') + z''' - Z'' \\ &= z'_0 - z_0 + n'(Z'_0 - z'_0) + z'_0 - Z'_0 + n''(Z''_0 - z''_0) + z'''_0 - Z''_0 \end{aligned}$$

oder anders ausgedrückt:

$$(1)\quad \left\{ \begin{aligned} &-(z - z_0) - (n' - 1)(z' - z'_0) - (n'' - 1)(z'' - z''_0) \\ &\qquad + (n' - 1)(Z' - Z'_0) + (n'' - 1)(Z'' - Z''_0) \\ &\qquad + z''' - z'''_0 = 0. \end{aligned} \right.$$

Nun gehören nach den von uns gemachten Voraussetzungen, dass die Abstände der betrachteten Wellen- und Linsenflächen, sowie die Neigung der Strahlen gegeneinander unendlich klein sind, zu jedem Strahle x- und y-Coordinaten, deren relative Veränderungen auf dem Strahle zwischen den beiden Wellenflächen nur unendlich klein 1. Ordnung sind, sodass es erlaubt ist, x und y für jeden Strahl constant zu setzen. Demnach lauten die Gleichungen für die Schmiegungsflächen der eintretenden Wellenfläche, sowie der begrenzenden Cylinderflächen:

$$(2)\quad \left\{ \begin{aligned} -2(z - z_0) &= \frac{x^2}{\varrho_1} + \frac{y^2}{\varrho_2} \quad \text{(eintretende Wellenfläche)} \\ -2(z' - z'_0) &= \frac{(y\cos\delta' - x\sin\delta')^2}{\varrho'} \\ -2(Z' - Z'_0) &= \frac{(y\cos\delta' - x\sin\delta')^2}{r'} \quad \text{(1. Cylinderlinse)} \\ -2(z'' - z''_0) &= \frac{(y\cos\delta'' - x\sin\delta'')^2}{\varrho''} \\ -2(Z'' - Z''_0) &= \frac{(y\cos\delta'' - x\sin\delta'')^2}{r''} \quad \text{(2. Cylinderlinse).} \end{aligned} \right.$$

Setzt man die Ausdrücke für die z-Coordinaten in die Gleichung (1) ein und ordnet nach Potenzen von x und y, so erhält man:

$$x^2\left\{\frac{1}{\varrho_1}+\sin^2\delta'(n'-1)\left(\frac{1}{\varrho'}-\frac{1}{r'}\right)+\sin^2\delta''(n''-1)\left(\frac{1}{\varrho''}-\frac{1}{r''}\right)\right\}$$
$$+xy\left\{\sin 2\delta'(n'-1)\left(-\frac{1}{\varrho'}+\frac{1}{r'}\right)+\sin 2\delta''(n''-1)\left(-\frac{1}{\varrho''}+\frac{1}{r''}\right)\right\}$$
$$+y^2\left\{\frac{1}{\varrho_2}+\cos^2\delta'(n'-1)\left(\frac{1}{\varrho'}-\frac{1}{r'}\right)+\cos^2\delta''(n''-1)\left(\frac{1}{\varrho''}-\frac{1}{r''}\right)\right\}$$
$$+2(z'''-z_0''')=0$$

und mit Einführung der Brennweiten für die beiden Cylinderlinsen

$$\frac{1}{f'}=(n'-1)\left(-\frac{1}{\varrho'}+\frac{1}{r'}\right),\quad \frac{1}{f''}=(n''-1)\left(-\frac{1}{\varrho''}+\frac{1}{r''}\right):$$

$$\text{(3)}\qquad \begin{cases} x^2\left\{\dfrac{1}{\varrho_1}-\dfrac{\sin^2\delta'}{f'}-\dfrac{\sin^2\delta''}{f''}\right\} \\ +xy\left\{\dfrac{\sin 2\delta'}{f'}-\dfrac{\sin 2\delta''}{f''}\right\} \\ +y^2\left\{\dfrac{1}{\varrho_2}-\dfrac{\cos^2\delta'}{f'}-\dfrac{\cos^2\delta''}{f''}\right\}+2(z'''-z_0''')=0. \end{cases}$$

Dies ist die Gleichung der Wellenfläche nach dem Durchtritt durch die Cylinderlinsen, und es erübrigt jetzt noch, Gestalt und Lage derselben zu untersuchen.

Bezeichnet man abkürzungshalber die Coefficienten von x^2, xy, y^2 mit $1/\varrho_{11}$, $1/\varrho_{12}$, $1/\varrho_{22}$, so ergeben sich die Hauptkrümmungsradien ϱ_1''', ϱ_2''' im Punkte $x=0$, $y=0$ nach einfachen rechnerischen Operationen aus den Gleichungen:

$$\text{(4)}\qquad \begin{cases} \dfrac{1}{\varrho_1'''}+\dfrac{1}{\varrho_2'''}=\dfrac{1}{\varrho_{11}}+\dfrac{1}{\varrho_{22}}, \\ \dfrac{1}{\varrho_1'''}-\dfrac{1}{\varrho_2'''}=\sqrt{\left(\dfrac{1}{\varrho_{11}}-\dfrac{1}{\varrho_{22}}\right)^2+\dfrac{1}{\varrho_{12}^2}}. \end{cases}$$

Gleichzeitig folgt der Winkel zwischen der zu ϱ_1''' gehörigen Hauptkrümmungsebene und der xz-Ebene (ε) aus der Beziehung:

$$\text{(5)}\qquad \operatorname{tg} 2\varepsilon=\frac{\dfrac{1}{\varrho_{12}}}{\dfrac{1}{\varrho_{11}}-\dfrac{1}{\varrho_{22}}}.$$

Die erste der Gleichungen bestimmt die mittlere Krümmung, die zweite die astigmatische Differenz und die dritte die Lage der Wellenfläche.

Wir wollen aus diesen Beziehungen zwei Fragen beantworten. 1. Unter welchen Umständen sind die Hauptkrümmungsebenen der Wellenflächen vor und nach dem Durchtritt durch die Cylinderlinsen einander parallel und 2. welche Bedingungen sind zu erfüllen, um die austretende Wellenfläche axial symmetrisch zu erhalten? Was die erste Frage anbelangt, so muss, da die Hauptkrümmungsebenen der eintretenden Wellenfläche der xz- und yz-Ebene parallel liegen, $\varepsilon = 0$ bez. $= 90^0$ sein und es ist demnach die Bedingung $1/\varrho_{12} = 0$ oder

$$\frac{\sin 2\,\delta'}{f'} + \frac{\sin 2\,\delta''}{f''} = 0 \tag{6}$$

nothwendig. Diese besagt, dass unabhängig von der mittleren Krümmung und der astigmatischen Differenz der eintretenden Wellenfläche die Stellung der einen Cylinderlinse durch die der anderen in einem nur von dem *Verhältniss* der Brennweiten abhängigen Maasse bestimmt ist.

Soll zweitens die austretende Wellenfläche axial symmetrisch sein, und die entsprechende Normalenschaar demnach ein homocentrisches Büschel bilden, so muss $\varrho_1''' = \varrho_2'''$ sein. Dies erfordert nach der zweiten der Gleichungen (4) *zwei* Bedingungen, nämlich

$$\frac{1}{\varrho_{11}} = \frac{1}{\varrho_{22}} \quad \text{und} \quad \frac{1}{\varrho_{12}} = 0.$$

Die zweite ist mit der soeben besprochenen identisch, die erste liefert die Gleichung:

$$\frac{1}{\varrho_1} - \frac{\sin^2\delta'}{f'} - \frac{\sin^2\delta''}{f''} = \frac{1}{\varrho_2} - \frac{\cos^2\delta'}{f'} - \frac{\cos^2\delta''}{f''}$$

oder

$$\frac{1}{\varrho_1} - \frac{1}{\varrho_2} + \frac{\cos 2\,\delta'}{f'} + \frac{\cos 2\,\delta''}{f''} = 0. \tag{7}$$

Für den Krümmungsradius ϱ''' ergiebt sich aus der ersten Gleichung (4):

$$\frac{2}{\varrho'''} = \frac{1}{\varrho_1} + \frac{1}{\varrho_2} - \frac{1}{f'} - \frac{1}{f''}. \tag{8}$$

Die Gleichungen (6) und (7) enthalten die Lösung der zweiten Frage, da sie bei gegebener Wellenfläche aus den

Brennweiten der Cylinderlinsen die Stellungen bestimmen, die nöthig sind, um das astigmatische Büschel in ein homocentrisches zu verwandeln. Es empfiehlt sich, für δ' und δ'' unmittelbar berechenbare Ausdrücke abzuleiten. Aus den Gleichungen (6) und (7) erhalten wir:

$$(9) \qquad \left(\frac{1}{\varrho_1} - \frac{1}{\varrho_2}\right)^2 = \frac{1}{(f')^2} + \frac{1}{(f'')^2} + \frac{2}{f' f''} \cos 2(\delta'' - \delta'),$$

wodurch die *gegenseitige* Stellung der Cylinderlinsen bestimmt ist. Die Gleichung (6), nämlich

$$\frac{\sin 2\delta'}{f'} + \frac{\sin 2\delta''}{f''} = 0,$$

können wir andererseits leicht in:

$$(10) \qquad \frac{\operatorname{tg}(\delta'' - \delta')}{\operatorname{tg}(\delta'' + \delta')} = \frac{\frac{1}{f'} + \frac{1}{f''}}{\frac{1}{f'} - \frac{1}{f''}}$$

transformiren und hiermit ist in Verbindung mit (9) die *mittlere* Stellung der Cylinderlinsen zur eintretenden Wellenfläche bestimmt. Etwas bequemer ist es vielleicht noch, an Stelle von (9) den daraus folgenden Ausdruck

$$(11) \qquad \operatorname{tg}(\delta'' - \delta') = \sqrt{\frac{\left(\frac{1}{f'} + \frac{1}{f''}\right)^2 - \left(\frac{1}{\varrho_1} - \frac{1}{\varrho_2}\right)^2}{-\left(\frac{1}{f'} - \frac{1}{f''}\right)^2 + \left(\frac{1}{\varrho_1} - \frac{1}{\varrho_2}\right)^2}}$$

zu benutzen.

In Bezug auf die zur Compensation nöthige „Stärke" der Cylinderlinsen dürfte klar sein, dass der *absolute* Werth der astigmatischen Differenz der ursprünglichen Wellenfläche zwischen den absoluten Werthen der „astigmatischen Stärken" für parallele und gekreuzte Lage

$$\left[\frac{1}{f'} + \frac{1}{f''}\right] \text{ bez. } \left[\frac{1}{f'} - \frac{1}{f''}\right]$$

liegen muss. Das Vorzeichen der Brennweiten spielt gar keine Rolle; ich kann mit zwei Zerstreuungslinsen ein astigmatisches Büschel genau so homocentrisch machen, wie mit zwei Sammellinsen, oder wie mit einer Sammel- und einer Zerstreuungslinse, falls nur die entsprechenden Brennweiten in den verschiedenen Combinationen absolut genommen gleich sind; die Stellungen werden natürlich verschieden sein.

Für die Praxis ist die Frage nicht unwichtig, ob die Compensationsstellung der Cylinderlinsen eindeutig bestimmt ist oder nicht. Aus Symmetriegründen ist bereits klar, dass ausser der Stellung δ', δ'' stets noch $-\delta'$, $-\delta''$ möglich ist, und es ist andererseits leicht einzusehen, dass es auch nicht mehr als zwei (wesentlich verschiedene) Stellungen geben kann. Die praktische Bedeutung hiervon liegt darin, dass man ohne Hülfsbeobachtungen die zur Compensation nothwendige *gegenseitige* Stellung der Cylinderlinsen unmittelbar erhält. Die astigmatische Differenz bestimmt sich also, ohne dass man von der Lage der Cylinderaxen etwas zu wissen braucht, nur aus dem *Unterschiede* der beiden gegenseitigen Stellungen, bei denen vollständige Compensation vorhanden ist. Ebenso ergiebt sich auch die *relative* Lage der Cylinderlinsenaxen gegenüber den Hauptkrümmungsebenen des astigmatischen Büschels durch den halben *Unterschied* der Lagen in den beiden Compensationsstellungen, während die absolute Lage der Hauptkrümmungsebenen nur bei bekannter Lage der Cylinderlinsenaxen zu finden ist.

Wir haben vorhin erwähnt, dass man das Vorzeichen der Brennweiten der einen oder beider Cylinderlinsen umkehren kann, ohne die Compensationsmöglichkeit dadurch in Frage zu stellen; von Interesse ist nur die Frage, in welcher Beziehung die Lagen der Cylinderlinsen in den verschiedenen Fällen stehen. Das Resultat können wir sehr einfach dahin aussprechen, dass einer Umkehr des Vorzeichens eine um 90° verschiedene Stellung der betreffenden Cylinderlinse entspricht.

Es bliebe jetzt noch übrig, die Stellung der Linsen bei gegebener astigmatischer Differenz und gegebenen Brennweiten genauer zu discutiren. Nach dem früher Gesagten dürfen wir uns dabei 1. auf Linsen von ganz bestimmtem Brennweitenvorzeichen beschränken und 2. einen der Winkel δ in einen beliebigen Quadranten verlegen; weiter können wir noch $1/\varrho_1 - 1/\varrho_2 > 0$ voraussetzen. Nehmen wir f' und f'' positiv und δ' im ersten Quadranten an, so muss nach (6) δ'' im zweiten Quadranten liegen. Mit Berücksichtigung von Gleichung (7) können wir dies noch weiter dahin specialisiren, dass für $0 < \delta' < 45^0$ $90^0 < \delta'' < 135^0$ sein muss, während für $45^0 < \delta' < 90^0$ $90^0 < \delta'' < 180^0$ allgemein bestehen bleibt. Dies

Angaben liessen sich nach (9) noch weiter präcisiren, denn nach dieser Gleichung hängt die gegenseitige Lage der beiden Cylinderlinsen von dem Grössenverhältniss der Ausdrücke

$$\left(\frac{1}{\varrho_1} - \frac{1}{\varrho_2}\right)^2 \quad \text{und} \quad \frac{1}{(f')^2} + \frac{1}{(f'')^2}$$

ab. Bei der Annahme $f'f'' > 0$ liegt für

$$\left(\frac{1}{\varrho_1} - \frac{1}{\varrho_2}\right)^2 > \frac{1}{(f')^2} + \frac{1}{(f'')^2}$$

$\delta'' - \delta'$ zwischen -45^0 und $+45^0$, für

$$\left(\frac{1}{\varrho_1} - \frac{1}{\varrho_2}\right)^2 < \frac{1}{(f')^2} + \frac{1}{(f'')^2}$$

zwischen $+45^0$ und $+135^0$; umgekehrt ist es für $f'f'' < 0$. Von der Benutzung dieser Grenzbestimmungen wollen wir indess absehen und uns jetzt zu Specialisirungen in den Cylinderlinsencombinationen wenden.

Specielle Fälle.

Zu ihrer Begründung aus technischen Gesichtspunkten gehen wir auf die Gleichung (6) zurück, deren Bestehen eine Bedingung für das Auftreten einer axialsymmetrischen Welle oder eines homocentrischen Büschels war. Differenziren wir diese Gleichung, so erhalten wir

$$\frac{d\delta' \cos 2\delta'}{f'} + \frac{d\delta'' \cos 2\delta''}{f''} = 0$$

oder mit der ursprünglichen Gleichung combinirt

$$\frac{d\delta'}{\operatorname{tg} 2\delta'} = \frac{d\delta''}{\operatorname{tg} 2\delta''}.$$

Gehe ich also von einer beliebigen Compensationsstellung zu einer benachbarten über, so müssen sich die (unendlich kleinen) Drehungen der Cylinderlinsen wie die Tangenten der doppelten Stellungswinkel verhalten. Das Verhältniss der Drehungen ist also im allgemeinen keineswegs constant, sondern mit der Stellung veränderlich. Mechanismen, um das geforderte Verhältniss der Drehungsgeschwindigkeiten zu realisiren, dürften sich zwar ersinnen lassen, würden aber mechanisch zu Complicationen führen. Zwei Fälle dagegen sind denkbar einfach, nämlich $d\delta' = \pm d\delta''$, also der Fall gleicher und der *entgegengesetzt gleicher Rotationsgeschwindigkeit*, brauchbar ist aber nur

der zweite. $\operatorname{tg} 2\delta' = -\operatorname{tg} 2\delta''$ hat zwei Lösungen, nämlich $2(\delta' + \delta'') = 0$ und $2(\delta' + \delta'') = 180$, d. h. die Winkelhalbirenden der beiden Cylinderlinsenaxen müssen entweder in den Hauptkrümmungsebenen der ursprünglichen Wellenfläche liegen oder um 45^0 zu ihnen geneigt sein.

Im ersten Falle erhalten wir aus den Gleichungen (6)(7)(8):

$$f' = f'',$$

$$\frac{1}{\varrho_1} - \frac{1}{\varrho_2} + \frac{2\cos 2\delta'}{f'} = 0,$$

$$\frac{2}{\varrho'''} = \frac{1}{\varrho_1} + \frac{1}{\varrho_2} - \frac{2}{f'};$$

die *Brennweiten* sind nach *Grösse* und *Vorzeichen gleich*, die astigmatische Differenz ist dem *Cosinus* des Winkels zwischen den Cylinderaxen proportional. Setzen wir wiederum $1/\varrho_1 - 1/\varrho_2$ positiv voraus, so liegen für positives f'' die beiden möglichen δ' zwischen 45 und 135^0, für negatives f'' dagegen zwischen -45^0 und $+45^0$, oder die den spitzen Winkel der Cylinderaxen halbirende Gerade fällt bei Sammellinsen in die yz-, bei Zerstreuungslinsen in die xz-Ebene. — Im zweiten Falle stehen die Winkelhalbirenden um 45^0 zu den Hauptkrümmungsebenen der einfallenden Welle geneigt. Die obigen Gleichungen ergeben

$$f' = -f'', \quad \frac{1}{\varrho_1} - \frac{1}{\varrho_2} + \frac{2\cos 2\delta'}{f'} = 0, \quad \frac{2}{\varrho'''} = \frac{1}{\varrho_1} + \frac{1}{\varrho_2};$$

die Brennweiten müssen demnach *entgegengesetzt gleich* sein, die astigmatische Differenz ist dem *Sinus* des Winkels zwischen den beiden Cylinderlinsen proportional. Nehmen wir $1/\varrho_1 - 1/\varrho_2$ wiederum positiv an, so liegen die dem positiven f zugehörigen δ' zwischen 45 und 135^0, die dem negativen f zugehörigen zwischen -45 und $+45^0$, d. h. die Axe der Zerstreuungslinse bleibt in der Nähe der xz-, die Axe der Sammellinse in der Nähe der yz-Ebene. Wie die dritte Gleichung zeigt, hat eine Combination mit entgegengesetzt gleichen Brennweiten vor der mit gleichen Brennweiten den Vorzug, die mittlere Krümmung einer hindurchtretenden Welle $(1/\varrho_1 + 1/\varrho_2)$ nicht zu verändern.

Anwendungen.

Wir wenden uns jetzt zu den Anwendungen der Combination zweier gegeneinander drehbarer Cylinderlinsen, und

können diese vielleicht dreifach classificiren, je nachdem der Endzweck Erzeugung, Compensation oder Messung des Astigmatismus ist.

Erzeugung von Astigmatismus als Endzweck könnte wohl nur für *Demonstrationszwecke* in Betracht kommen; bei der Bedeutung des Astigmatismus für optische Constructionen scheint es mir aber auch wichtig, Bildstörungen durch rein astigmatische Defecte zu demonstriren; wäre nicht das Verständniss der aus Sammel- und Zerstreuungslinse bestehenden Combination etwas schwieriger, so würde diese besonders empfehlenswerth sein.

Compensation von Astigmatismus als Selbstzweck kann sich auf Mängel im Auge wie in künstlichen optischen Instrumenten beziehen und für Untersuchungen, bei denen es gilt, die Schärfe des Auges möglichst zu steigern nicht unwichtig sein; man kann aber darüber nur nach sorgfältigen experimentellen Untersuchungen ein Urtheil haben. Für astigmatische Defecte im Auge ist natürlich eine Compensation nur soweit möglich, als der Astigmatismus „regulärer Natur" ist, ferner genügt, wenn der Astigmatismus constant ist, eine passend gewählte einfache Cylinderlinse. Variirt er aber, so dürfte — und zwar natürlich hauptsächlich in Verbindung mit einem optischen Instrument — die Anwendung der an zweiter Stelle beschriebenen Combination von Vortheil sein. Der mit dem Mehr von zwei Flächen verbundene Lichtverlust kommt kaum in Betracht und liesse sich natürlich auch durch Anwendung eines Tropfens Oel leicht beseitigen.

Astigmatische Defecte in optischen Instrumenten sind ein misslicher Fall für die Compensation, denn ausser den hier nicht in Betracht kommenden Resten von regelmässigem Astigmatismus schiefer Büschel könnte es sich nur um Fehler handeln, wie sie z. B. ein Fernrohrobjectiv mit Spannung besitzt. Gerade diese Defecte sind aber meistentheils unregelmässiger Art und der bei der Kostbarkeit eines Objectives immerhin lohnende Versuch hat wenig Aussicht auf Erfolg.

Die Hauptanwendung scheint mir in der Benutzung zu *Messzwecken* zu bestehen; die überaus bequeme Art, die astigmatische Differenz eines Büschels zu messen, ist sicher für manche Zwecke von Bedeutung. Der Augenarzt braucht ausser

dem die Netzhaut beobachtenden Instrument nur die Cylinderlinsen an einer passenden Stelle in den Strahlengang einzuschalten, um ohne weiteres die astigmatische Differenz in Dioptrien ablesen zu können.[1]) Das ist beim Auge um so bequemer, als man ja hier die Lage der astigmatischen Focalebenen annähernd kennt und also nur kleinere Drehungen der ganzen Combination zur genaueren Feststellung der Azimuthe zu machen hat, — eine Untersuchung, von der man natürlich auch bei den sonst gebräuchlichen Hülfsmitteln nicht entbunden ist.

Sehr leicht kann man den Astigmatismus der eigenen Augen bestimmen, indem man — am besten mit Zuhülfenahme eines Fernrohres — durch die Cylinderlinsen ein feineres Kreuzgitter betrachtet, dessen Striche nur 45^0 zum Horizont geneigt stehen. Man findet für die Cylinderlinsen zwei Stellungen maximaler Deutlichkeit, deren Unterschied ein Maass für den Astigmatismus ist. Ob man die Cylinderlinsen vor das Objectiv oder hinter das Ocular bringt, ist nur insofern wesentlich, als bei ersterer Stellung grössere Anforderungen an die Dimensionen und vor allem die *Qualität* der Linsen gestellt werden.

Auch für *rein physikalische* Zwecke wird die Combination mannichfach verwendbar sein. Ich selbst habe sie bei einer Untersuchung über die Gestalt deformirter Flächen gefunden und benutzt. Bekanntlich kann man aus der Deformation, die Flächen eines Prismas von rechteckigem Querschnitt bei der Biegung des Prismas erfahren, das Verhältniss der Quercontraction zur Längsdilatation, den sogenannten Poisson'schen Coefficienten bestimmen. Diese Grösse ist nämlich einfach das Verhältniss der Hauptkrümmungshalbmesser in und senkrecht zur Biegungsebene. Wenn es gelingt, einer Lichtwellenfläche genau die Gestalt der zu untersuchenden „physischen Grenzfläche" zu geben, so sind die beschriebenen Hülfsmittel unmittelbar für die Untersuchung dieser letzteren geeignet. Ob aber exacte Gleichheit der Gestalt erreicht ist,

1) *Nachschrift bei der Correctur:* Ich habe mittlerweile erfahren, dass die Combination von zwei gleichen Cylinderlinsen den Augenärzten bereits bekannt ist.

ist ohne weiteres zu controlliren, wenn man die Lichtwelle normal und im Azimuth richtig orientirt auf die (regelmässig reflectirende) Grenzfläche auffallen lässt. Ist die reflectirte Welle gleichgestaltet und gleich orientirt wie die auffallende, so gilt das Gleiche auch von der auffallenden Welle und der physischen Grenzfläche.

Instrument zur Untersuchung von regelmässig reflectirenden Flächen.

Um dies zu realisiren, befindet sich eine Reihe verschieden feiner, durch ein total reflectirendes Prisma von der Seite her beleuchteter Kreuzgitter in der Nähe der Brennebene einer sphärischen Linse. Die aus der Sammellinse convergent oder divergent austretenden Strahlenbüschel durchsetzen die Cylinderlinsencombination und fallen darauf auf die zu untersuchende Fläche. Man verändert nun solange erstens die Stellung der Kreuzgitter zur sphärischen Linse, zweitens das mittlere Azimuth und die gegenseitige Stellung der Cylinderlinsen, und drittens die Normale des untersuchten Flächenelementes bez. des Instrumentes, bis die reflectirten Bilder genau in der Ebene der Kreuzgitter liegen, deutlich erscheinen und mit den Objecten nahezu zusammenfallen. — Alle früheren Formeln entsprechen offenbar gerade der hier vorliegenden Anordnung; ϱ_1 und ϱ_2 bedeuten die Hauptkrümmungsradien des untersuchten Flächenelementes, ϱ''' den Radius der aus dem „Objectiv“[1]) austretenden oder wieder ins „Objectiv“ eintretenden Kugelwellen. Benutzen wir Cylinderlinsen von gleicher Brennweite, so ergiebt sich:

$$\frac{1}{\varrho_1} = \frac{1}{\varrho'''} + \frac{1}{f'}(1 - \cos 2\,\delta')$$

$$\frac{1}{\varrho_2} = \frac{1}{\varrho'''} + \frac{1}{f'}(1 + \cos 2\,\delta');$$

benutzen wir dagegen Cylinderlinsen von entgegengesetzt gleicher Brennweite, so erhalten wir:

$$\frac{1}{\varrho_1} = \frac{1}{\varrho'''} - \frac{\cos 2\,\delta'}{f'}$$

$$\frac{1}{\varrho_2} = \frac{1}{\varrho'''} + \frac{\cos 2\,\delta'}{f'}.$$

1) Dieses kann hier natürlich auch eine Zerstreuungslinse sein.

In diesen Formeln haben wir nur noch $1/\varrho'''$ durch $1/F - 1/\varrho$ zu ersetzen, wo F die Brennweite des Objectives und ϱ den Abstand der Kreuzgitter vom Objectiv bedeutet, um neben Constanten (F, f') nur beobachtete Grössen (δ', ϱ) zu haben. — Dass hier normal auffallende Büschel gewählt wurden, ist natürlich im Interesse der Einfachheit geschehen, hat aber auch Nachtheile, da die Reflexe von den zahlreichen Flächen stören; über die Beseitigung sollen bei anderer Gelegenheit einige Bemerkungen gemacht werden.

Das Vorliegende mag genügen, um die Verwendungsfähigkeit der beschriebenen Combination zu zeigen.

Jena, Physik. Inst. d. Univ., 11. Nov. 1897.

(Eingegangen 17. November 1897.)

15. *Zu Herrn Abegg's Kritik der Gefrierpunktsbestimmungen; von C. Dieterici.*

In einer Kritik[1]) der Gefrierpunktsbestimmungen an verdünnten Lösungen bespricht Hr. Abegg auch meine Arbeit[2]) über die Dampfdruckverminderungen verdünnter wässeriger Lösungen bei 0°. Seine Besprechung zwingt mich zu einer Richtigstellung.

Bei meinen Beobachtungen kam es mir allein darauf an, festzustellen, wie sich die Dampfdruckverminderungen in dem Concentrationsintervall von Normallösung bis zur Zehntelnormallösung, sowohl bei Electrolyten, wie bei Nichtelectrolyten verhalten. Zu grösseren Verdünnungen überzugehen, war unmöglich, weil die Dampfdrucke zu empfindlich von der Temperatur abhängen und eine Temperaturunsicherheit von 0,0015° C. schon einen Fehler in den Dampfspannungen bedingt, der bei der Kleinheit der beobachteten Druckverminderung zu sehr in Betracht kam.

Als allgemeines Resultat ergab sich, „dass in dem Concentrationsintervall n bis $0{,}1\,n$ nicht eine mit zunehmender Verdünnung zunehmende moleculare Dampfdruckverminderung beobachtet werden kann" und „dass in dem angegebenen Concentrationsintervall die Dissociation, welche wir zur Erklärung der electrolytischen Leitung annehmen, für die Dampfspannungsverminderungen nicht in gleicher Weise bestimmend ist, oder dass sich noch andere Einflüsse geltend machen, welche aus der erwarteten Zunahme der molecularen Dampfspannungsverminderung eine Abnahme machen."

Ich glaube, es kann nicht deutlicher ausgesprochen werden, dass sich dieses Resultat nur auf das Concentrationsintervall $0{,}1\,n$ bis n bezieht und nicht auf verdünntere Lösungen. Wenn nun Hr. Abegg schreibt: „Die Extrapolationen, die Herr Dieterici auf das Gebiet der sehr verdünnten Lösungen

1) R. Abegg, Wied. Ann. **64.** p. 486—506. 1898.
2) C. Dieterici, Wied. Ann. **62.** p. 616—643. 1897.

hinüber unternimmt, sind im höchsten Grade ungerechtfertigt", so muss ich demgegenüber feststellen, dass nirgends in meiner Arbeit eine solche Extrapolation vorkommt und dass es „im höchsten Grade ungerechtfertigt" ist, mir Folgerungen zuzuschreiben, welche an keiner Stelle der Arbeit ausgesprochen sind. Drei Beobachtungen finden sich bei mir angeführt, welche das Concentrationsintervall überschreiten, sie sind aber nicht berücksichtigt bei der obigen Aussprache des Resultates, weil sie, wie ausdrücklich betont ist, zu unsicher sind; sie sind nur erwähnt, weil sie in einem der Dissociationstheorie günstigem Sinne gedeutet werden können.

Der zweite Punkt, die zahlenmässige Berechnung, welche Hr. Abegg an meinen Beobachtungen ausführt, bedarf einer sorgfältigeren theoretischen, wie experimentellen Prüfung. Auf diese werde ich in weiteren Arbeiten noch einzugehen haben. Klargestellt sei nur, dass meinerseits nur eine qualitative Uebertitative, um mit Loomis bez. Ponsot betont ist, d. h. eine gegangen bin, die durch [illegible]ung nicht eine zahlenmässige, quanachtungen gezogen sind. [illegible]ht über die Grenzen hinaus- so schwieriger Beob-

Hannover, Kgl. Techn. Hochschule.

(Eingegangen am 24. März 1898.)

1898.

16. *Ueber die Selbstinductionscoefficienten electrischer Resonatoren. Berichtigung; von R. Blondlot.*

Anlässlich der Abhandlung des Hrn. S. Lagergren über die Dämpfung electrischer Resonatoren [1]), erlaube ich mir folgendes zu bemerken. Hr. Lagergren sagt, dass „bei der Berechnung des Selbstinductionscoefficienten eines Rechteckes H. Poincaré und ich angenommen haben, dass die Summe Σp (vgl. die Berechnung des Hrn. Lagergren) gleich dem Selbstinductionscoefficienten eines geraden Drahtes von der Gesammtlänge der Seiten sei." [2]) Ich bin aber keineswegs so verfahren. und nur der ungenaue Bericht über meine Berechnungsmethode, welcher sich in Poincaré's Werke „Les oscillations électriques" findet, hat den Leser irre führen können. In meiner eigenen Abhandlung [3]) erkläre ich vielmehr, dass ich die fünf geradlinigen Strecken des Umfangs nacheinander betrachtet, für jede den Werth von p berechnet, und endlich die fünf erhaltenen Werthe addirt habe.

Es hatte sich indess in meine ersteren Berechnungen eine Ungenauigkeit ganz anderen Ursprungs eingeschlichen. Im Januar 1894 machte Hr. Mascart mich auf denselben aufmerksam, und ich erkannte bald, dass ich in dem von der gegenseitigen Induction der parallelen Drahtstrecken herrührenden Glied den Factor 2 aus Versehen fortgelassen hatte. Die Abweichungen waren allerdings nicht sehr gross, weil das ausgelassene Glied ziemlich klein ist.

Nach Einführung des Factors 2, stimmte meine Berechnung vollkommen mit einer von Hrn. Mascart [4]) auf ganz andere

1) S. Lagergren, Wied. Ann. 64. p. 290. 1898.
2) l. c. p. 297 Bemerkung.
3) R. Blondlot, Journ. de Phys. p. 552. 1891.
4) Mascart, Compt. rend. 118. p. 277. 1894.

Weise erhaltenen Formel (1), welche wiederum identisch mit $\Sigma p + \Sigma q$ ist. Als ich meine früheren Versuche über die Fortpflanzungsgeschwindigkeit electrischer Wellen, nach Einführung der richtigen Werthe der Selbstinductionscoefficienten, aufs neue berechnete, ergab sich, dass die Uebereinstimmung meiner Resultate untereinander beträchtlich zunahm, dass namentlich jede systematische Abweichung verschwand; dadurch wird, wie Hr. Mascart bemerkte [1]), die Zuverlässigkeit der Messungen bestätigt.

Nancy, Phys. Inst. d. Universität, März 1898.

1) Mascart, l. c. p. 279.

(Eingegangen 20. März 1898.)

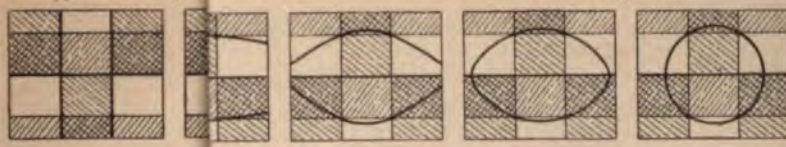
Druckfehlerberichtigung
zum Aufsatz von F. Koláček „Ueber das Lambert'sche Gesetz".
Bd. **64.** p. 398.

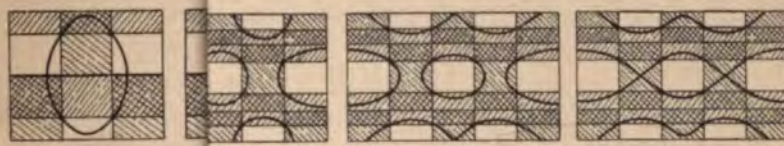
p. 398 Citat [1]), Uljanin statt Koláček.
p. 398 Z. 14 v. o. meinen statt meine.
p. 400 Z. 5 v. o. unabhängig statt abhängig.
p. 400 Z. 6 v. o. ausstrahlenden statt austretenden.
p. 400 Z. 10 v. o. $f C(1-r)\cos i$ statt $C(1-r)\cos i$.
p. 400 Z. 18 v. o. Cauchy statt Camhy.
p. 400 Z. 23 v. o. Beugungstheorie statt Beuungstheorie.
p. 400 Z. 28 v. o. $d\omega$ statt $d\imath c$.
p. 400 Z. 3 v. u. $\frac{\partial \varphi^*}{\partial n}$ statt $\frac{\partial \varphi^*}{n}$.
p. 401 Z. 3 v. o. $d\omega$ statt $d\imath c$.
p. 401 Z. 14 v. o. $d\omega$ statt $d\imath c$.
p. 402 Z. 6 v. u. $= 0$ zu streichen.
p. 402 Z. 9 v. u. $\varphi_1(P)$ statt $\varphi'(P)$.
p. 402 Z. 12 v. u. statt des Integralzeichens ist f zu setzen.
p. 403 Z. 9 u. 10 v. o. soll lauten: welcher ebenen zum jeweiligen Augenpunkte gerichteten Wellen der strahlenden Fläche entspricht".
p. 403 Z. 18 v. u. lies in limite.
p. 405 Z. 1 v. u. lies Medium R, s, s'.
p. 407 Z. 14 v. o. Anfang der Zeile lies $J_p^{(7)}$ an Stelle von $J_s^{(7)}$.

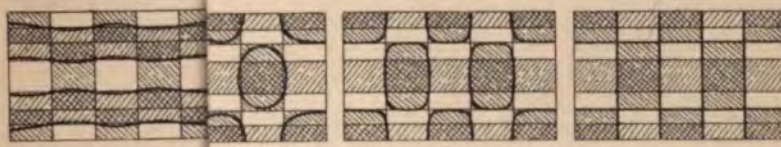
Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

2. Doppelschwingu

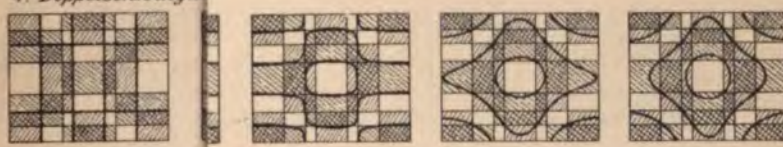
Tafel I

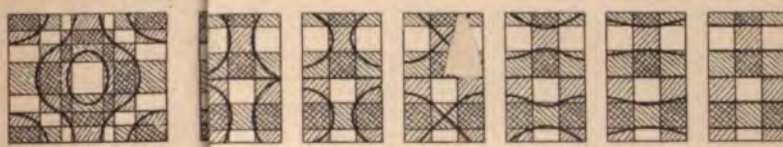






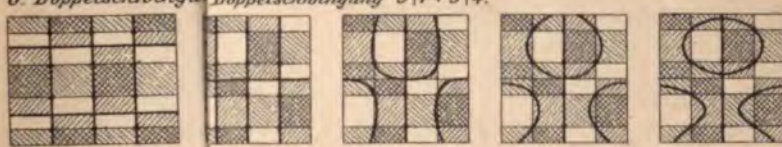
4. Doppelschwingu

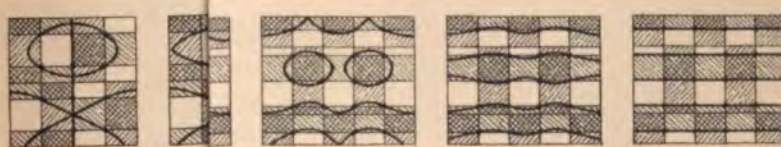
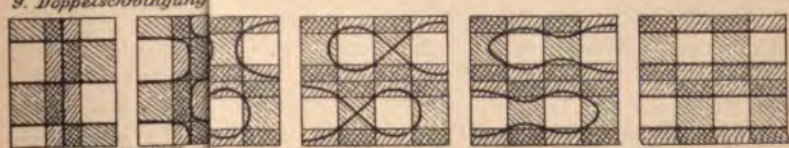
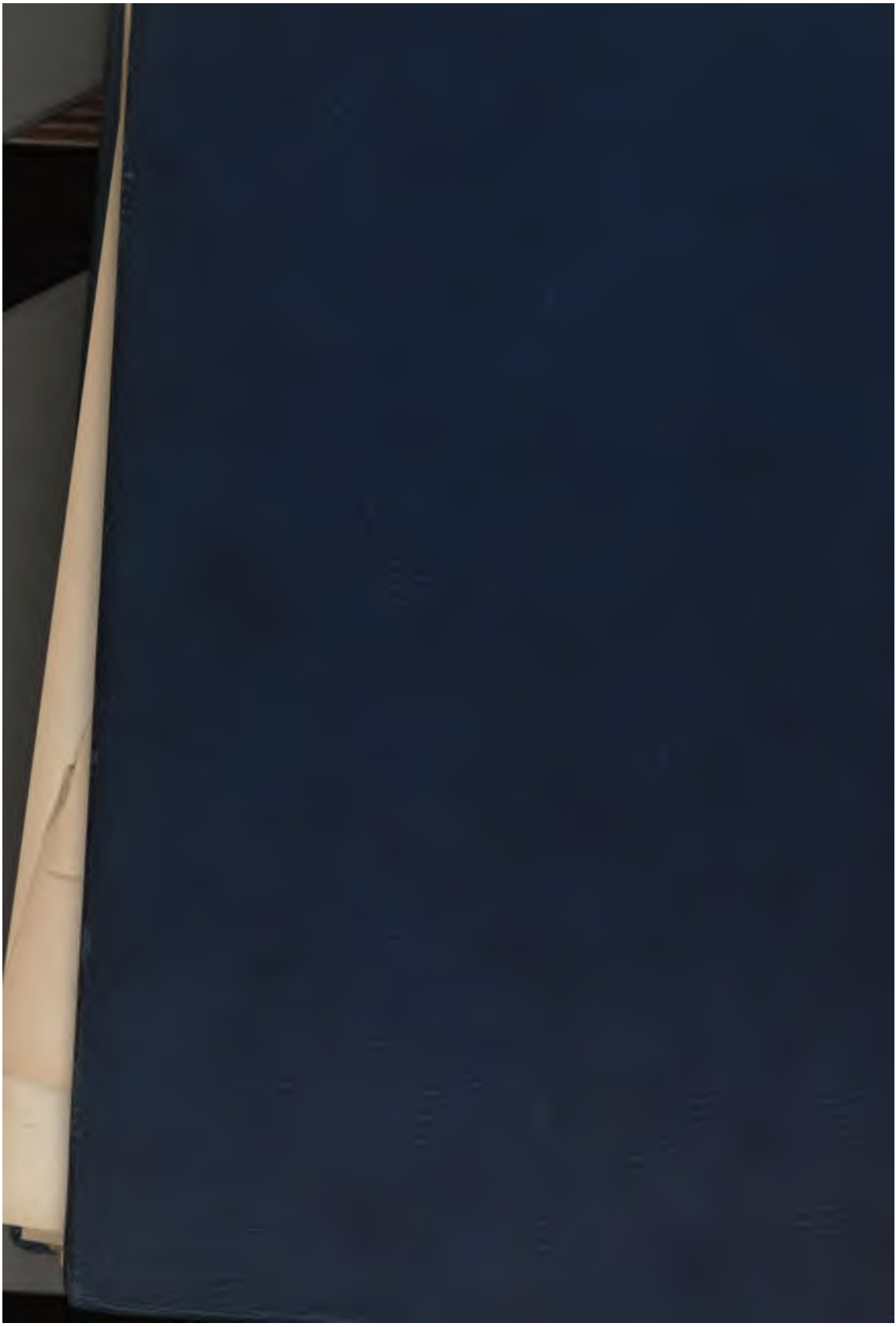




6. Doppelschwingu

Doppelschwingung 5|1 + 3|4.





9. Doppelschwingung